

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Tesis inédita de la Universidad Complutense de Madrid,  
Facultad de Ciencias Químicas, leída en 1979 0**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Concepción Pérez Conde**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACION, DE FORMACION DE COMPLEJOS COLEREADOS Y DE ESPECIES FLUORESCENTES ORIGINADAS POR DIVERSOS CATIONES METALICOS CON REACTIVOS ORGANICOS DEL TIPO O-ARSONO y P-ARSONO, FENIL-AZO Y BIS (FENIL-AZO) CROMO-TROPICO Y CON EL ROJO DE ERIOCROMO B.

6 16527987

C 34982279

MEMORIA  
QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
PRESENTA  
MARIA DE LA CONCEPCION PEREZ CONDE

MADRID, 1979

## INDICE

	<u>Página</u>
I.- INTRODUCCION.....	
1.- OBJETO Y FINALIDAD DE LAS PRESENTES INVES- TIGACIONES.....	
2.- GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.....	
2.1.- Reactivos orgánicos derivados del ácido cromotrópico, de tipo "arsena- zo".....	
2.2.- Reactivo "Rojo de Eriocromo B".....	
II.- PARTE EXPERIMENTAL.....	
1.- APARTADOS Y MATERIAL UTILIZADOS.....	
2.- REACTIVOS.....	
3.- ASPECTOS FUNDAMENTALES GENERALES DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS.....	
3.1.- Realización de ensayos previos cuali- tativos a la gota.....	
3.2.- Técnica del horno circular de Weisz ("ring-oven").....	
3.3.- Valoraciones complexométricas.....	
3.4.- Espectrofotometría visible.....	
3.4.1.- Método de las variaciones conti- nuas isomolares.....	
3.4.2.- Método de la relación molar.....	
3.4.3.- Método de la relación de pendien- tes.....	
3.4.4.- Método diferencial.....	

3.4.5.- Método de las rectas de Asmus..

3.4.6.- Método de las absorciones pro-  
porcionales.....

3.5.- Fluorescencia visible.....

3.6.- Potenciometría.....

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.....

A.- ESTUDIOS CON REACTIVOS DE TIPO "ARSENAZO"....

1.- SINTESIS Y PURIFICACIÓN DE ALGUNOS REAC-  
TIVOS.....

1.1.- Síntesis del Paladiazó I.....

1.2.- Síntesis de o-p-Arsenazo III.....

1.3.- Espectros de absorción.....

1.4.- Pureza de los reactivos utilizados.

2.- REACCIONABILIDAD GENERAL CON DIVERSOS CA-  
TIONES.....

2.1.- Ensayos preliminares a la gota.....

2.1.1.- Reactivo Torona.....

2.1.2.- Reactivo Arsenazo I.....

2.1.3.- Reactivo p-Arsenazo I (paladiazó  
I)

2.1.4.- Reactivo p-Arsenazo III (" pala-  
diazó III")

2.1.5.- Reactivo Arsenazo III.....

2.1.6.- Reactivo o-p-Arsenazo III.....

2.2.- Estudio general de la formación de  
de precipitados, complejos y lacas  
poco solubles por diversos cationes

2.2.1.- Reacciones en medio hexametilente  
tramina 2,5 (pH =  $8 \pm 1$ ).....

2.2.2.- Reacciones en medios NOH 0,1 M y  
1 M.....



- 2.2.3.- Reacciones en medio ácido: ácido acético-acetato ( $\text{pH} = 4,5$ ) y ácido cloroacético-cloroacetato ( $\text{pH} = 2,6$ ).....
- 2.3.- Estudio de la sensibilidad analítica de las reacciones de formación de complejos solubles de mayor interés.....
- 2.3.1.- Reacciones en Hexametilentetramina 2,5 M.....
- 2.3.2.- Reacciones en medios ácidos de  $\text{pH}$  2,6 y 4,5.....
- 2.4.- Estudio de la sensibilidad analítica de las reacciones de precipitación de mayor interés.....
- 2.4.1.- Reacciones en medio ácido cloroacético-cloroacetato.....
- 2.4.2.- Reacciones en medio ácido acético-acetato.....
- 2.5.- Aplicación de la técnica del horno circular de Weisz ("ring-oven")....
- 2.6.- Ensayos previos sobre la posibilidad de valoración complexométrica de algunos cationes utilizando "arsenazos" en calidad de indicadores metalocrómicos.....
- 2.6.1.- Valoración de  $\text{Ni(II)}$ .....
- 2.6.2.- Valoración de  $\text{Mn(II)}$ .....
- 2.6.3.- Valoración de  $\text{Cd(II)}$ .....
- 2.6.4.- Valoración de  $\text{Zn(II)}$ .....

- 2.6.5.- Valoración de U(VI).....
- 2.6.6.- Valoración de Co(II).....
- 2.6.7.- Valoración de La(III).....
- 2.6.8.- Valoración de Mg(II).....
- 2.6.9.- Valoración de Ca(II).....
- 2.6.10.- Valoración de Al(III)y Be(II)..
- 2.6.11.- Valoración de Cu (II).....
- 2.7.- Estudios espectrofotométricos pre-  
liminares en la región espectral  
visible.....
- 2.7.1.- Complejos con el reactivo Arsenazo  
I
- 2.7.2.- Complejos con el reactivo Pala-  
diazo I.....
- 2.7.3.- Complejos con el reactivo arsenazo  
III.....
- 2.7.4.- Complejos con el reactivo Pala-  
diazo III.....
- 2.7.5.- Complejos con el reactivo o-p-  
arsenazo III.....
- 2.8.- Estudios encaminados a la separa-  
ción y valoración individual, di-  
recta o indirecta, de los diversos  
"arsenazos" utilizados, en prepa-  
rados comerciales impuros o en mez-  
clas de productos de síntesis de  
los reactivos.....

- 2.8.1.- Fundamento de las reacciones individuales más selectivas y características seleccionadas. PlanTEAMIENTO y discusión de posibles esquemas de trabajo experimental
- 2.8.1.1.- Ensayos con Pd(II) y Li(I)....
- 2.8.1.2.- Ensayos con Al(III), Be(II), U(VI) y Ca(II).....
- 2.8.1.3.- Estudios de protonización en medios ácidos concentrados....
- 2.8.1.3.1.- Protonización del paladiazó I en medio ácido sulfúrico..
- 2.8.1.4.- Complejos con Th(IV).....
- 2.8.2.- Resultados obtenidos.....
- 2.8.3.- Complejo ternario Mo(VI)-Ca(II)-Paladiazó III: estudio previo y aplicaciones previsibles.....
- 2.8.3.1.- Cinética del sistema complejo mixto.....
- 2.8.3.2.- Influencia del pH.....
- 2.8.3.3.- Influencia del exceso de Ca(II) y de Mo (VI).....
- 2.8.3.4.- Verificación de la ley de Lambert-Beer.....
- 2.8.3.5.- Influencia de la fuerza iónica
- 2.8.3.6.- Influencia del orden de adición de los reactivos
- 2.8.3.7.- Estequiometría del complejo...

MO B".....

- 1.- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL  
REACTIVO "ROJO DE ERIOCROMO B".....
- 2.- ANALISIS DE LA PUREZA DEL REACTIVO Y  
PURIFICACION DEL MISMO.....
- 3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PH SOBRE  
EL REACTIVO.....
- 4.- ESTUDIO DEL REACTIVO EN MEDIO ACIDO  
SULFURICO CONCENTRADO.....
- 5.- ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL REACTI-  
VO EN FUNCION DEL TIEMPO.....
- 6.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD DEL RO-  
JO DE ERIOCROMO B CON DIVERSOS CATIO-  
NES METALICOS.....
  - 6.1.- Reacciones a la gota y ensayos  
preliminares de fluorescencia...
    - 6.1.1.- Determinación de los límites  
de sensibilidad de las reacio-  
nes fluorescentes.....
  - 6.2.- Estudio espectrofotométrico pre-  
liminar del reactivo con distin-  
tos cationes.....
- 7.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTE-  
MA Zn(II)-ROJO DE ERIOCROMO B.....
  - 7.1.- Estudio de la influencia del ex-  
ceso de metal y del orden de adi-  
ción de los reactivos.....
  - 7.2.- Influencia del pH.....
  - 7.3.- Cinética de formación del siste-  
ma complejo.....

- 7.4. Influencia de la fuerza iónica.....
- 7.5.- Verificación de la ley de Beer....
- 7.6.- Estudio de la estequiometría del  
sistema complejo.....
- 7.6.1.- Metodo diferencial.....
- 7.6.2.- Relación Molar.....
- 7.6.3.- Variaciones continuas isomolares
- 7.6.4.- Relación de pendientes.....
- 7.7.- Cálculo de la constante aparente  
de formación del complejo.....
- 8.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA  
Ga(III)-ROJO DE ERIOCROMO B.....
- 8.1.- Estudio de la influencia del pH so  
bre el sistema complejo (medio  
acuoso).....
- 8.2.- Estudio de la influencia de diver-  
sos anidnes sobre el reactivo a  
valores de pH ácidos.....
- 8.3.- Estudio de la influencia de diver-  
sos disolventes sobre el sistema  
complejo a valores pH ácidos.....
- 8.4.- Influencia del pH sobre el sistema  
complejo en medio acetona-agua....
- 8.5.- Estudio del sistema complejo a pH  
alcalino.....
- 8.5.1.- Influencia del exceso de catión
- 8.5.2.- Características cinéticas del  
sistema.....
- 8.5.3. Influencia del orden de adición  
de los reactivos.....

8.5.4.- Influencia de la fuerza iónica..

8.5.5.- Verificación de la ley de Beer.

8.5.6.- Estudio de la estequiometría del  
sistema complejo.....

8.5.6.1.- Método diferencial.....

8.5.6.2.- Relación Molar

8.5.6.3.- Variaciones continuas isomola-  
res.....

8.5.6.4.- Relación de pendientes.....

8.5.7.- Cálculo de la constante aparente  
de formación del complejo.....

IV.- CONCLUSIONES.....

V.- BIBLIOGRAFÍA.....

## I.- INTRODUCTION

## 1 - OBJETO Y FINALIDAD DE LAS PRESENTES INVESTIGACIONES

Dada la importancia que reviste en la actualidad el análisis de pequeñas cantidades de elementos metálicos y no metálicos, con el fin de llevar a cabo toda clase de determinaciones en procesos de control industrial, de procesos de fabricación, detección y control de la contaminación del ambiente, control de impurezas en alimentos, etc. etc., el objeto de las investigaciones que se describen en esta memoria lo constituye la búsqueda de nuevas reacciones, sensibles y selectivas, que puedan hallar justificada aplicación en el microanálisis y en el análisis de trazas

Como continuación a numerosas investigaciones previas realizadas en este departamento, relacionadas de modo muy especial con la aplicación de reactivos orgánicos al análisis químico y con el empleo profuso, entre otras, de las técnicas instrumentales de tipo espectrofométrico en la región espectral visible, las investigaciones programadas se han enfocado muy especialmente hacia la búsqueda y aplicación de nuevas reacciones, que implican la utilización de diversos reactivos orgánicos azo y bis-azo derivados del ácido cromotrópico, con los cuales se han realizado ya numerosas investigaciones en este departamento, que han permitido llevar a cabo un gran número de investigaciones detalladas en diversas tesis doctorales (1 - 4), memorias de licenciatura (5 - 8) y muy diversas publicaciones en revistas nacionales y extranjeras.

A diferencia de las líneas de trabajo seguidas hasta el presente en otras investigaciones, la memoria que ahora se presenta ha dedicado una atención especial al estudio de la precipitación de complejos solubles, compuestos insolubles, formación de lacas coloreadas, reacciones de fluorescencia y otras cuestiones relacionadas con la identifica



sido sintetizados en este departamento en fechas ya lejanas, no habían sido objeto aún de ningún tipo de estudio detallado, por lo que a su reaccionabilidad general se refiere.

En consecuencia, se han llevado a cabo numerosos estudios de tipo preliminar, orientador en muchos casos, que involucran el empleo de numerosos reactivos orgánicos, un gran número de cationes y medios ácidos y alcalinos muy diversos, con el fin de establecer de un modo lo más panorámico posible las características generales de reaccionabilidad analítica de numerosos sistemas químicos.

Como finalidad última de toda la labor investigadora realizada, se ha concluido con la selección de un número reducido de sistemas químicos que ofrecen mayor interés con el fin de establecer, en unos casos, posibles métodos de separación y determinación cuantitativa de reactivos, mientras que, en otros casos, se han fijado las condiciones límites de sensibilidad de diversas reacciones de precipitación, de formación de complejos y de determinación de trazas de elementos por fluorescencia. Siempre que ello ha resultado posible se ha llevado a cabo un estudio detallado de la estequiometría y de las constantes de estabilidad de diversos complejos, en sistemas que mostraron características apropiadas para ello y acerca de los cuales no han podido hallarse precedentes bibliográficos.

A parte de la investigación de sistemas químicos que implican el empleo de reactivos de tipo "arsenazo", cuya elección la ha justificado el amplio conocimiento y experiencia que acerca de los mismos se tiene en este departamento, se ha dedicado una atención especial al estudio de las reacciones de otro reactivo orgánico, también azoico, aunque nada tiene que ver con la familia de los "arsenazos", cual es el rojo de eriocromo B, acerca del cual se dispone de muy escasa información bibliográfica. La inclusión de este reactivo en las investigaciones realizadas

con el mismo, en relación con el estudio de un gran número de reactivos azóicos, que fueron objeto de diversas investigaciones de tipo preliminar comparativo. (7 , 9)

2.1 Reactivos orgánicos derivados del ácido cromotrópico,  
de tipo "arsenazo"

En la actualidad puede asegurarse que la familia de reactivos orgánicos derivada de la copulación del ácido cromotrópico, mediante diozotación o bis-diozotación del mismo, constituye uno de los grupos de reactivos verdaderamente importantes desde un punto de vista estrictamente analítico. Entre ellos se cuentan los reactivos de tipo "arsenazo" así denominados por presentar grupos arsónicos ( $\text{AsO}_3\text{H}_2$ ) sustituyentes, en una o varias posiciones de sustitución, de los grupos orgánicos (generalmente fenílicos) copulados con el ácido cromotrópico. Dicho interés se deriva de la considerable aplicabilidad analítica que presentan estos reactivos, relacionada con la formación de compuestos complejos, de gran estabilidad y sensibilidad en muchos casos, con diversos cationes metálicos, especialmente del tipo "ácido duro", según la clasificación de PEARSON (10).

Los orígenes de estos reactivos se sitúan en la U.R.S.S. en los primeros años de la Segunda Guerra Mundial, en el instituto VERNADSKY de Moscú. Durante la década 1950-60 se generaliza la aplicación de alguno de estos reactivos, en relación con la determinación espectrofotométrica y complejométrica de algunos elementos (U, Th, especialmente) en minerales, aleaciones y productos típicos de la tecnología nuclear.

En 1959 tiene lugar la síntesis y primeras aplicaciones de un nuevo reactivo, el arsenazo III, que constituye el primero y probablemente aún más importante "bis-arsenazo". La síntesis del "arsenazo III" revoluciona en pocos años la aplicabilidad analítica de los reactivos de tipo bis (diaz) cromotrópicos, sintetizándose y estudiándose toda clase de grupos copulables, que presentan muy variados sustituyentes en posiciones o, m, p y o', m', p', que confieren especiales propiedades de selectividad y sensibilidad analítica a los mismos.

pectos aplicados y teóricos, de los cuales existen ya algunas decenas incorporadas a los catálogos industriales de reactivos analíticos.

Ante la imposibilidad de tratar en este lugar el tema en detalle, convendrá dejar debida constancia de la interesante monografía publicada en 1966 por SAVVIN (11), dedicada exclusivamente al "arsenazo III", de la que se ha hecho una segunda edición -considerablemente ampliada en 1971, titulada ahora "reactivos orgánicos del grupo del arsenazo III" (12). En el corto plazo transcurrido entre la publicación de dichas ediciones, el número inicial de citas bibliográficas incluidas ha pasado de 260 a 562, lo que da una idea clara de la intensa labor investigadora llevada a cabo sobre este grupo de reactivos.

Sin entrar en detalles sobre la cuestión, puede decirse que la aplicabilidad de estos reactivos a la química analítica práctica se centra fundamentalmente en los siguientes campos: análisis espectrofotométrico de trazas de cationes metálicos; formación de complejos quelatos extraíbles; empleo de los reactivos como indicadores metalocrómicos; reveladores de procesos cromatográficos; empleo como eluyentes cromatográficos; empleo como precipitantes y coprecipitantes de trazas metálicas; identificación sensible de cationes; determinación de agua; aplicación al control de la contaminación ambiental, etc.

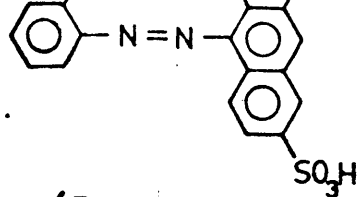
Estos reactivos han sido desde un principio y continúan siendo en la actualidad objeto de estudio preferente por diversos grupos investigadores localizados en la U.R.S.S. y en algunos países del este europeo, si bien su aplicación práctica se halla extendida hoy en día a todo el mundo. En España, la práctica totalidad de investigaciones originales sobre aspectos teóricos y aplicados relacionados con algunos de estos reactivos ha sido llevada a cabo por PEREZ-BUSTAMANTE y numeros colaboradores, que han dado lugar a numerosas publicaciones, muchas de las cuales se irán citando en la presente memoria en los lugares oportunos, ya que tales antecedentes constituyen la justificación y el enfoque

Las investigaciones que se describen en este lugar han sido realizadas con reactivos diazo-arsono-fenil derivados del ácido cromotrópico, diferenciándose unos de otros en el número de grupos diazo y en el número de posición de los grupos arsónicos sustituyentes de los grupos fenilo copulados con el ácido cromotrópico.

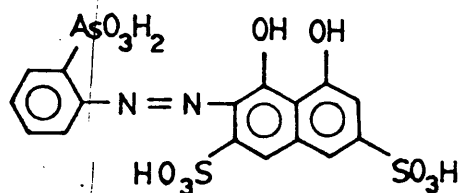
En la fig. 1 se incluyen todos los reactivos investigados, cuya fórmula estructural y denominaciones triviales sinónimas se detallan, con vistas a la mejor labor investigadora realizada.

En la presente memoria se considerarán con fines de simplificación aunque se considerarán de un modo arbitrario, bajo la denominación genérica de "arsenazos" a todos aquellos reactivos orgánicos derivados de la copulación del ácido cromotrópico, mediante uno o dos grupos azoicos con diferentes grupos de tipo bencénico que exhiban grupos sustituyentes de tipo arsónico ( $-AsO_3H_2$ ).

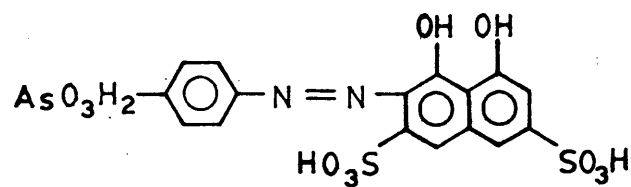
También con fines de simplificación se emplearán profusamente denominaciones triviales, tales como arsenazo I, arsenazo III, para los derivados o-sustituidos y o-o'-sustituidos, conservando las denominaciones triviales de uso común en la bibliografía. Denominaremos como p-arsenazo I (paladiazó I) al isómero estructural del arsenazo I que muestra su grupo arsónico sustituyente en posición p- sobre el grupo fenilo y como paladiazó III al isómero estructural del arsenazo III, que muestra dos grupos arsónicos en posiciones de sustitución p-p' sobre los correspondientes grupos fenilo, copulados con el ácido cromotrópico. Reservamos la denominación de o-p-arsenazo III para el compuesto isómero estructural del arsenazo III, que muestra un grupo arsónico sustituyente en posición o- de un grupo fenilo y otro grupo arsónico sustituyente en posición p- del segundo grupo fenílico, copulados ambos con el ácido cromotrópico. La asociación con el numeral I, implica, por tanto, que se trata de un "arsenazo" copulado con un grupo fenilo mediante un grupo diazo (monoazoderivado) mientras que la asociación de un arsenazo con el numeral III implica que se trata de un bis(diazo) derivado. Estos con-



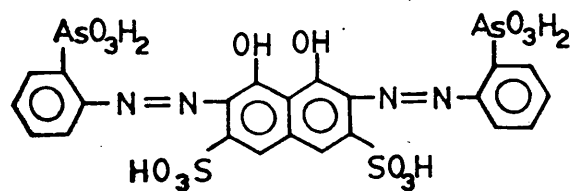
{ TORONA I  
 TORINA  
 APANS



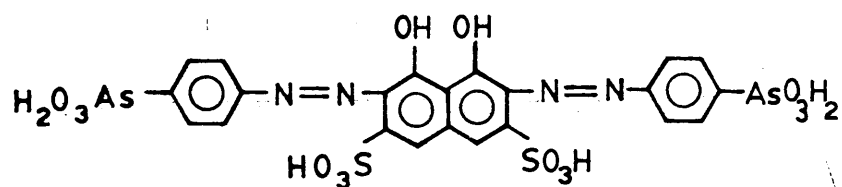
{ ARSENAZO I  
 NEOTORONA  
 URANOL



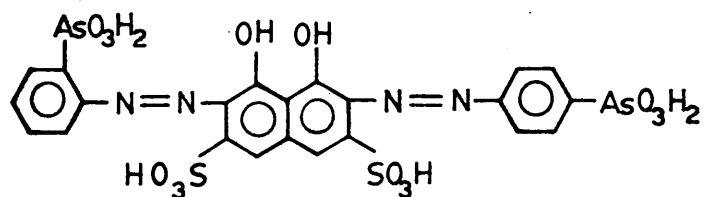
{ PALADIAZO I  
 P-ARSENAZO I



ARSENAZO III



{ PALADIAZO III  
 P-ARSENAZO III



O-P-ARSENAZO III

Fig 1 .-

Finalmente, conviene indicar que la denominación "paladiazó" se refiere a los reactivos considerados que presentan los grupos arsónicos sustituyentes en posiciones p-(paladiazó I) o p-p'-(paladiazó III). Dicha denominación fué propuesta por primera vez por Pérez-Bustamente (1, 13) para el reactivo bis(p-arsono-fenil-azo) cromotrópico, que en toda la presente memoria será denominado como paladiazó III, en razón a la característica reaccionabilidad descubierta para el mismo con el catión Pd(II). Por analogía estructural (sustitución por un grupo arsónico en posición p-) se ha denominado como "paladiazó I" al monoazoarsonoderivado del ácido cromotrópico correspondiente, a pesar de no mostrar el mismo ningún parecido en su reaccionabilidad química con el "paladiazó III", de modo muy especial por lo que a la reacción con Pd(II) se refiere.

Como ya se indicó anteriormente, los antecedentes bibliográficos sobre estos reactivos son muchos y amplios debido a las grandes posibilidades analíticas que los mismos presentan.

El comienzo en la adopción de estos nuevos reactivos fue en 1941, cuando Kuznetsov (14) sintetiza el ARSENAZO I, después de seguir trabajando sobre esta misma agrupación molecular que se basa en la copulación de la sal de diazonio del ácido o-arsanílico con el ácido cromotrópico, obteniendo una serie de colorantes en los que puede variar los sustituyentes en las posiciones o- y p- con respecto al grupo diazo; así se llega a sintetizar una serie de reactivos entre los que cabe destacar, la TORONA I, el ARSENAZO II y la TORONA II.

En 1959 Savvin (15) abre el camino para los bisdiazoderivados del ácido cromotrópico, informando sobre la síntesis del reactivo denominado "Arsenazo III", el cual debido a su estructura general (fig. 1) presenta las siguientes

activados por los grupos diazo en posición o- con respecto a ellos mismos, un gran poder de sustitución en las posiciones o-, o'-, p- y p'- de los anillos bencénicos y, por último, el carácter simétrico de la molécula, todo ello contribuye al gran valor potencial que desde el punto de vista analítico se asocia con estos reactivos.

En la actualidad el número de colorantes sintetizados, que se derivan de esta estructura se acerca al centenar; numerosos estudios realizados por diversos autores sobre estos últimos reactivos, permiten establecer las siguientes conclusiones generales:

1) La introducción de restos ácidos en o- y o'- se traduce en un efecto estabilizador en los complejos formados como consecuencia de la formación de sales.

2) La naturaleza del catión reaccionante influye mucho sobre el tipo de complejo que se forme y sobre su sensibilidad, dependiendo sobre todo de su carga y radio iónico.

3) Los complejos formados se extraen muy fácilmente con sales de difenilguandina en medio alcohólico.

Como ya se indicó, el ARSENAZO III uno de los derivados de la estructura general ya explicada, lleva además dos grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  en posiciones o- y o'- con respecto a los grupo diazo; por todo ello reúne grandes ventajas, como la de formar complejos muy estables y poseer una alta reaccionabilidad incluso en medios ácidos tan fuertes como puede ser en  $\text{ClH}$  ó  $\text{NO}_3\text{H}$ , 6-10M, lo que evita la interferencia de aniones ( $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{PO}_4^{=}$ ...) y aumenta la posibilidad de determinación de cationes muy ácidos.

Los complejos en los que interviene este reactivo son todos de color verde, azul ó azul violeta, presentando todos ellos un alto grado de contraste.

El Arsenazo III muestra color verde esmeralda en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, rojo-grosella en medio neutro o poco ácido y color azul en medio alcalino. La explicación de estos fenómenos ha sido tratada por Kuznetsov (16 - 18)

El hecho de mostrar el reactivo color azul en medio



ello suele resultar bastante buena.

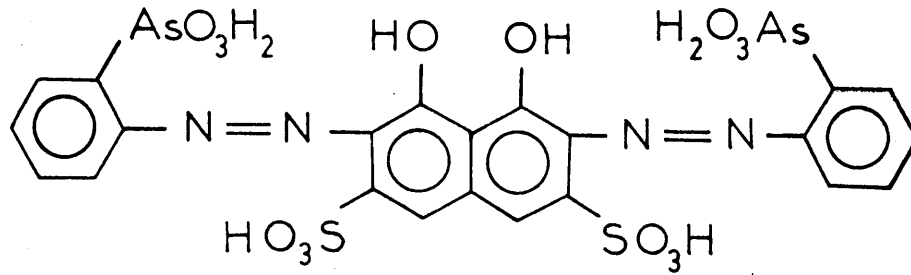
La molécula no es plana, debido al impedimento estérico de los grupos  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ , pero al originarse los complejos metálicos se cree que se restablece de un modo parcial la coplanaridad.

Con respecto al mecanismo de reacción para la formación del complejo se han dado diferentes teorías, algunas de las cuales trataremos brevemente.

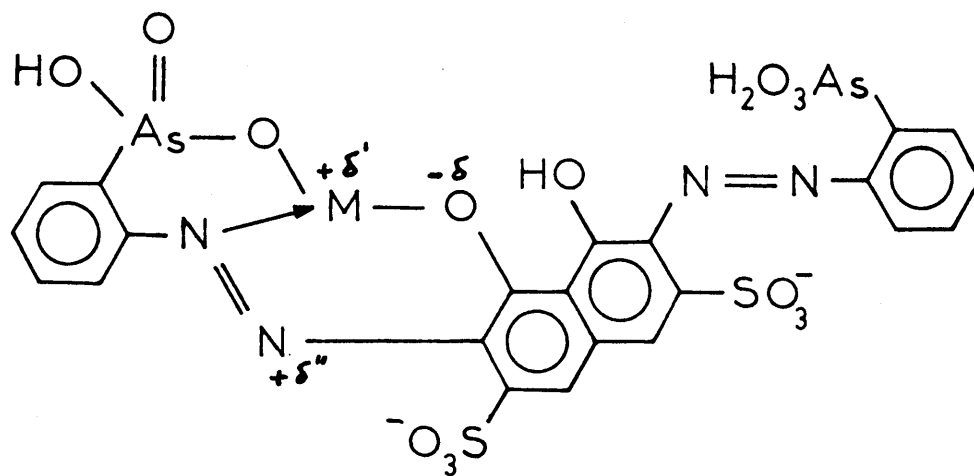
Savvin (19 - 21) sostiene que solo es activa una de las mitades de la molécula simétrica, formándose dos ciclos hexagonales entre el catión, el grupo diazo, el grupo fenólico y el radical arsónico (fig. 2). La segunda mitad de la molécula supone Savvin que pierde su reactividad debido a la inducción de una cierta carga positiva sobre su grupo diazo, que perturba sus electrones. El grupo diazo complejado tiene un alto carácter cromofórico que junto con la formación de un enlace electrostático entre el catión y el oxígeno fenólico (Kuznetsov lo denomina ionización intramolecular) (16 - 18), considera Savvin que son las causas determinantes del contraste de color, que se produce en las reacciones de complejación

Nemodruk (22) está en contra de esta teoría y considera que el contraste de color se debe a la polarización de los enlaces de las sustancias reaccionantes.

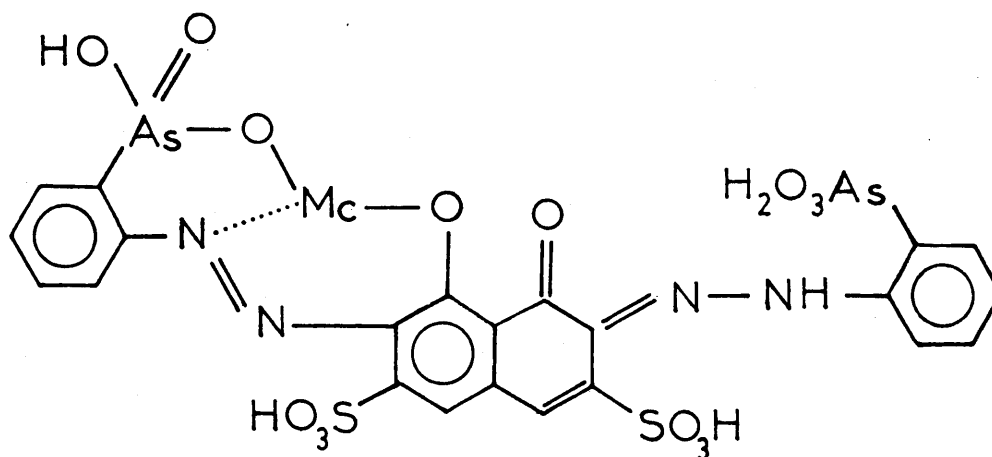
En cuanto al mecanismo de reacción, Nemodruk (23) está de acuerdo con Savvin en que la parte activa es solo la primera mitad de la molécula; pero el mecanismo difiere en algo del primero; así explica la formación de complejos de color verde-esmeralda (máximo contraste) como debido a la transformación del grupo azoico del reactivo en quinoxalínico (Fig. 2).



ARSENAZO III



Mecanismo de reacción de Savvin



Mecanismo de reacción de Nemodruk

Fig 2.- Estructura y mecanismo de reacción del Arsenazo III

similar al que experimenta el reactivo puro en medio ácido concentrado.

Los demás complejos de color azul y azul-violeta son producidos, según esta teoría, por aquellos cationes cuyo poder polarizante ( $Z/r \leq 39$ ), es insuficiente para pasar a la forma quinonhidrazónica. El color del complejo formado es el mismo que el del reactivo en medio alcalino y se produce al sustituir un protón del grupo fenólico del Arsenazo III por el metal en cuestión.

Estas teorías, que se basan ambas en la inactividad de una mitad de la molécula del reactivo son objetadas por Budesinsky (24 - 26), basado en la aplicación de métodos químico-matemáticos, por los que deduce la participación, de forma independiente, de ambas mitades en la formación de complejos.

El mismo autor llega a la conclusión de que arsenazo III forma complejos del tipo  $M_2L$ ,  $ML$  y  $ML_2$ . La máxima aplicación de este reactivo es en análisis espectrofotométrico de pequeñas cantidades de elementos.

Existe otro isómero estructural del arsenazo III que no presenta los sustituyentes en posiciones o- y o'-, sino que los grupos arsónicos los lleva en p- y p'-. Este compuesto es el p-ARSENAZO III también llamado PALADIAZO III por su reacción específica con el Pd (II) en medio acuoso (13).

Un estudio comparado de las propiedades analíticas y fisico-químicas de ambos isómeros, PALADIAZO III y ARSENAZO III, ha sido realizado por Pérez-Bustamante (1).

La aplicación analítica práctica de estos reactivos para la determinación del Pd(II) en catalizadores industriales y concentrados de minerales de los metales preciosos, mediante la técnica espectrofotométrica ha sido estudiada por Bocanegra (27 , 28).

la práctica numerosos problemas de desenmascaramiento del complejo metal-indicador, que restringen mucho la aplicabilidad real de estas aplicaciones.

En este departamento de Química Analítica se ha conseguido poner a punto un método de valoración del Bi(III) en medio tricloroacético con AEDT, usando como indicador el Arsenazo III (29)

El complejo formado entre el Bi(III) y el Arsenazo es del tipo  $ML_2$  presenta una gran sensibilidad, una constante disociación de  $(5,54 \pm 3,7) \cdot 10^{-15}$  y un contraste de color grande.

Entre las aplicaciones de tipo práctico, de mayor interés y más recientes, de diversos reactivos del tipo aquí considerado, se cuenta el empleo de los mismos en calidad de indicadores metalocrómicos para microvaloraciones de precipitación, para la determinación de los iones Ba(II) y  $SO_4^{2-}$  en un gran tipo de muestras de gran importancia industrial (30).

tiene por reacción de copulación entre la fenil-3-metilpirazolona y el ácido 1-amino-2-naftol sulfónico, se conoce bajo las denominaciones triviales de "rojo de eriocromo B", "rojo de solocromo" y "rojo de omegacromo". En el "Color Index" se clasifica este compuesto bajo la denominación de "rojo mordiente 7".

La fórmula estructural de este reactivo, cuya fórmula empírica es  $C_{20}H_{15}N_4O_5SNa$  y cuyo peso molecular asciende a 446,42, corresponde a la siguiente estructura

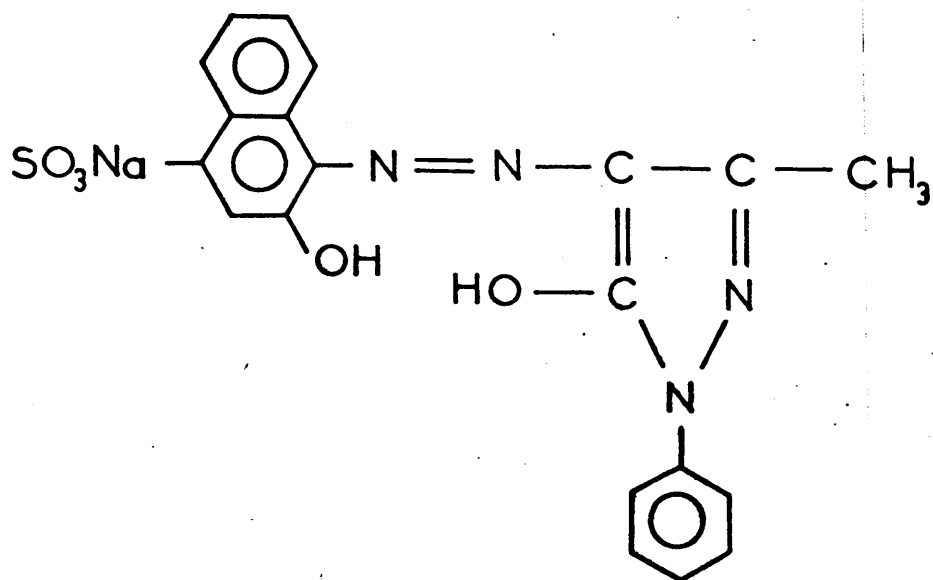


Fig 3.- Rojo de Eriocromo B

Se trata de un producto que se presenta en forma de un polvo pardo-rojizo, ligeramente soluble en agua y bastante soluble en medios hidroalcohólicos, que exhibe una gran fotoestabilidad.

Las referencias bibliográficas sobre aplicaciones analíticas de este reactivo son más bien escasas.

Una de las mayores aplicaciones de este reactivo es su utilización como colorante para teñir de rojo diversos materiales textiles; el compuesto empleado no es el reactivo libre sino complejo tanto con el Cr(III) como con el Cr(VI). En este sentido existen numerosos trabajos sobre el estudio de los complejos formados con diversos compuestos de cromo y su posterior aplicación a la tinción de las

vo Rojo de Eriocromo B al análisis complexométrico, en su  
lidad de indicador metalocrómico, ha sido objeto de una am-  
plia investigación por diferentes autores (37 - 42). Bar-  
nard y Wehber han efectuado una revisión bibliográfica so-  
bre el empleo de diversos indicadores metalocrómicos en va-  
loraciones complexométricas, encontrándose entre los estu-  
diados el Rojo de eriocromo B (43 , 44)

Este último autor ha puesto de manifiesto la valo-  
ración de  $Zn(II)$  a  $pH=10$  con di-etilendinitrilotetraaceta-  
to sódico empleando Rojo de eriocromo B como indicador  
(45), igualmente ha estudiado la posibilidad de valorar  
 $Zn(II)$  a  $pH 6,5$  y de  $Zn(II)$  y  $Pb(II)$  conjuntamente a  $pH10$ ,  
empleando AEDT como reactivo valorante (46)

En este sentido Tselinskii y Nikolaevskaya (47,48)  
han llevado a cabo un estudio comparado del uso de distin-  
tos indicadores metalocrómicos (entre ellos el Rojo de erio-  
cromo B) en la valoración de  $Zn(II)$  y  $Cd(II)$  con AEDT, ob-  
teniendo una expresión matemática que nos da el error del  
método. Dicha expresión depende del valor de las constan-  
tes de los complejos Indicador-metal y AEDT-metal, así co-  
mo del desplazamiento de la longitud de onda, observado  
en los espectros de absorción de ambos complejos con res-  
pecto al ligando libre.

Igualmente con objeto de determinar  $Zn(II)$  complexo-  
métricamente de forma visual, Vytras y col. (49) han estu-  
diado el empleo de diversos indicadores metalocromicos en-  
tre ellos del Rojo de eriocromo B. La mayor o menor nitidez  
en el viraje del indicador utilizado la han determinado me-  
diante la realización de valoraciones fotométricas.

Hakola (50) ha estudiado las constantes condiciona-  
les de estabilidad del complejo  $Cu(II)$ -Rojo de eriocromo B,  
con el fin de determinar posteriormente el  $Cu(II)$  complexo-  
métricamente.

tubos de Nessler, formándose el complejo  $Zn(II)$ -Rojo de eriocromo B en un medio de  $CO_3Na_2$ .

Existen diversas determinantes espectrofotométricas de vanadio y de titanio empleando este reactivo, así Popa y Costache (54) determinan vanadio mediante el estudio de la cinética de la reacción existente entre el Rojo de eriocromo B y el  $BrO_3K$ , Tserkovnitskaya y col. determinan  $Ti(III)$  y  $V(III)$  empleando Rojo de eriocromo B en soluciones tamponadas a  $pH=3,8$  (55,56).

Por último Goordeeva y col. (57) determinan  $V(IV)$  con este mismo reactivo a  $pH=5$ , estudiando también la estequiometría del complejo formado.

Posteriormente estos mismos autores (58,59) han utilizado diversos procedimientos de extracción y complexométricos con el fin de determinar conjuntamente  $V(III)$  y  $V(IV)$ .

En cuanto a la posibilidad de utilización de este reactivo como formador de complejos fluorescentes existen algunos antecedentes bibliográficos, así Hooman (60) ha estudiado la fluorescencia del complejo de este reactivo con el ion  $Al(III)$ , que resulta apropiado para la determinación indirecta del ion fluoruro (61), basándose en el efecto inhibidor de la fluorescencia que sobre el mencionado complejo produce el ion fluoruro, como consecuencia del complejo de gran estabilidad que el mismo forma con el ion  $Al(III)$ .

Ladenbauer, Korkisch y Hecht (62,63) han determinado fluorimetricamente microcantidades de  $Ga(III)$  a  $pH\ 3-4$ ; igualmente Niskikawa (64) determina  $Ga(III)$  mediante un método fluorimétrico.

La inclusión de este reactivo azoico dentro del plan de investigaciones que se describen en la presente memoria se deriva de una serie de interesantes observaciones realizadas en investigaciones previas (7), en relación con las favorables perspectivas que presenta el mismo como reactivo formador de un número considerable de complejos fluorescentes con diversos cationes, que constituyen la base de

compuestos con los iones  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Ga(III)}$ , cuya investigación espectrofotométrica de los correspondientes complejos en medios acuosos o hidroalcohólicos ha presentado interés suficiente como para dedicar la sección B de la presente memoria exclusivamente al estudio de este reactivo y de diversas reacciones de fluorescencia y de formación de complejos coloreados con diversos cationes.



## II. PARTE EXPERIMENTAL

- Espectrofotómetro manual de haz sencillo, Beckman DU. modelo 2.400.
- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman" DK-2A
- Dispositivo Ring-Oven, según la patente de Weiz, "Rofa" (Viena).
- Lámpara de luz UV-Mineralight UVSL-15, Ultraviolet, 220 voltios, 50 ciclos.
- pH-metro: marca "Metrhom-Herisau" Model E-516
- Electrodo combinado vidrio calomelanos, "Metrhom" Modelo UX-120
- Placas de gotas de 12 y 30 cavidades "Staatlich-Berlin"
- Buretas automáticas "Protón" de 5 y 2 ml.
- Pipetas de doble enrase y de vertido de 10, 5, 2, 1, 0, 5 y 0,1 ml.
- Micropipetas de 1 y 4,5 microlitros.
- Matraces aforados de 1000, 500, 250, 100, 50, y 10 ml. "Afora" y "Protón".
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio de 10 mm de paso óptico.
- Vasos de precipitados de vidrio "Pyrex" de 50, 100 y 250ml.
- Columna de vidrio "Pyrex" de 1x10 cm. rellena con una resina de intercambio catiónico 50 W,X-12,50-100 mallas R-H....
- Columna de vidrio "Pyrex" de 2x30 cm. rellena con resina Duolite C-3 catiónica.
- Frasco de oxígeno (frasco de Schoniger), suministrado por Arthur H. Thomas co. de filadelfia PA 1905 USA, con tapón suministrado por la misma casa (nº cat. 6471-D).
- Cápsulas de gelatina, sin cenizas de 0,2 ml de capacidad, suministrada también por A. Thomas (nº cat. 6513 C 80)
- Soportes de aluminio, para sostener las cápsulas de gelatina anteriormente nombradas.
- Papel de filtro Watman-42, sin cenizas (se utilizó con ob-
- Motores de agitación magnética: "Metrohm" y "Cenco"

- Papel de filtro "Carl-Scheicher y Shull" Marca "Selecta" de 5,5 cm de diámetro, este papel se utilizó en la técnica del Ring-Oven y en la investigación de la fluorescencia.

## 2.- Reactivos

- Arsenazo III de calidad p.a. de diversas procedencias "Schuchardt" y "FluKa".
- Paladiazó III (p-Arsenazo III) sintetizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid (1,13).
- Rojo de Eriocromo B, C.I. nº 18.760 de la casa "Scharlau"
- Sales u óxidos de distintos metales todos ellos de gran pureza, se utilizaron tanto para los estudios preliminares a la gota como para los estudios espectrofotométricos de los distintos complejos.
- Reactivos inorgánicos y orgánicos diversos, de calidad para análisis, de distintas marcas, se emplearon para proporcionar al medio, fuerza iónica o pH adecuado.  
Ej: Hexametilentetramina, Biftalato potásico, ácido tricloroacético, etc.
- Complexona III de calidad P.A. de la casa "Merck".
- Torona I (Eastman-Kodak), Arsenazo I, p-Arsenazo I (Paladiazó I) y o-p-Arsenazo III sintetizados en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Autónoma de Madrid (1).

### 3.1- Realización de ensayos previos cualitativos a la gota

Con objeto de poder determinar la formación de complejos coloreados solubles o de precipitados, debido a la presencia de un complejo insoluble o de una laca de adsorción, originados por los distintos reactivos utilizados con diversos cationes metálicos, se aplicó la técnica de las reacciones a la gota.

El criterio que se adoptó para apreciar o no la presencia de una reacción interesante fué el de la comparación visual, en cada uno de los casos, de la muestra problema con una muestra blanco del reactivo correspondiente.

El método que se siguió fue el siguiente: En una cavidad de la placa de porcelana se añade 3 gotas de la solución reguladora que va a fijar el medio en que se va a verificar la reacción, a continuación se adiciona una gota del reactivo en cuestión, homogenizándose seguidamente, esto constituye la muestra en blanco.

En otra cavidad de la placa se adiciona lo mismo que en blanco y a continuación una gota de la solución concentrada del catión a estudiar, existiendo siempre un exceso de este sobre la concentración de ligando; de la comparación de las soluciones presentes en las dos cavidades, se obtienen las conclusiones pertinentes, con respecto a las características de la reacción estudiada; estas observaciones van enfocadas a la determinación de la posible presencia de un compuesto coloreado soluble o bien de un compuesto insoluble.

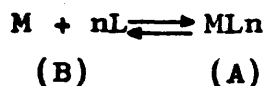
Se han considerado reacciones interesantes aquellas en las que se ha originado un cambio de color muy notable con respecto al blanco de un modo practicamente instantáneo, o bien se ha producido un abundante precipitado quedando el sobrenadante prácticamente decolorado. En estos casos se ha procedido a determinar el pD de la reacción, para ello se repite la operación mencionada anteriormente, dilu

yendo el catión, repitiendo estas operaciones (dilución del cation, dilución del reactivo) hasta no observar reacción positiva alguna.

A medida que se diluyen progresivamente las soluciones de catión y de reactivo, con el fin de establecer el límite de sensibilidad de la reacción considerada, pueden producirse los siguientes fenómenos:

A) Desaparición del fenómeno de formación de precipitados (en función de los valores de los productos de solubilidad de las sales reactivo-catión, hidróxidos o sales básicas formadas).

B) Disminución del contraste de color entre la muestra-problema y la muestra-blanco. Este resultado constituye en todos los casos una consecuencia lógica de la dilución, sin embargo en muchos casos se acentúa la disminución del contraste de tonalidades, como consecuencia de la insuficiente estabilidad de la especie compleja formada, que da lugar a una disociación progresiva de la misma en sus propias iones, a medida que aumenta la dilución, de donde se deriva un cambio en la tonalidad del color debido a la composición de los colores propios de la especie compleja no disociada (color A) y del ligando libre (coloreado) liberado por la disociación del complejo (color B), de donde resulta una coloración nueva (A + B), que presenta un menor contraste con respecto al blanco de reactivos (también de color B), de acuerdo con el esquema general de reacción.



Cuando menos estable sea  $ML_n$  y mayor sea el grado de dilución, tanto mayor será el grado de disociación de  $ML_n$  y el sistema mostraría un color compuesto A + B en lugar de A, que resulta ser precisamente la especie coloreada que presenta mayor contraste frente a la muestra-blanco, cuyo color es igualmente B)

concentración unida al pH alcalino del medio, puede dar lugar a un viraje del color propio reactivo (ya que todos los reactivos utilizados constituyen sistemas acido-base, mas o menos complicados, que exhiben diversos colores o tonalidades en función del pH del medio), obteniéndose así un color parásito del reactivo que puede resultar idéntico o muy similar al del propio complejo reactivo-catión, imposibilitando por esta razón el trabajar por encima de unos ciertos valores de dilución límite.

Tal caso se ha presentado sistemáticamente en todos los estudios realizados con el reactivo Arsenazo III razón por la cual ha resultado obligado ensayar las características de las correspondientes reacciones con cationes estableciendo valores de pH mas bajos ( $\text{pH} \approx 7$ ), por adición conveniente de ácido perclórico al sistema urotropina, según se indicará posteriormente en los lugares correspondientes.

La sensibilidad de la reacción nos da la última dilución de catión en que se ha visto un cambio de color apreciable. A partir de la concentración de metal de esta última dilución se calcula el pD de la reacción (siendo D, la concentración límite, definida como la mínima cantidad en gramos de catión que se aprecia en un volumen total de 1 ml.).

Los cálculos que se realizan para determinar el pD son los siguientes: Supongamos que X mg/ml es la concentración mínima de metal que se puede apreciar mediante la técnica mencionada anteriormente para una determinada reacción.

La cantidad absoluta de gramos de catión detectados será:  $5 \cdot 10^{-5} \cdot X$  gramos (puesto que se añade 1 gota de disolución de catión  $\pm 0,05$  ml.).

El volumen total en el que se aprecia la reacción es aproximadamente 0,25 ml., que resulta de adicionar 3 gotas de medio tamponante + 1 gota de reactivo + 1 gota de

$$D = 5 \cdot 10^{-5} \cdot X / 0,25 \text{ g/ml.}$$

$$pD = -\lg D$$

Este dispositivo especial sirve para conseguir separaciones e identificaciones analíticas de diferentes elementos, realizadas con volúmenes muy pequeños de muestra (del orden de microlitros).

La técnica consiste en la concentración de una determinada cantidad de catión , aplicada en el centro de un círculo de papel de filtro; el volumen de disolución depositado se difunde mediante el empleo de un eluyente adecuado en dirección radial, hasta concentrarse por acción del calor en un aro concéntrico al punto de aplicación .

En el caso de que la disolución depositada sobre el papel fuese una mezcla de diferentes iones, estos se separarían mediante el eluyente apropiado en sucesivos aros concéntricos, dependiendo del poder migratorio de los mismos en el eluyente utilizado. Una vez conseguida esta separación, bastará, con realizar sobre un sector recortado del mismo papel de filtro, la reacción correspondiente específica de cada uno de los cationes a determinar para poder lograr su identificación.

Un esquema del horno circular se encuentra en la figura 4. Mediante este procedimiento se volvieron a realizar las mismas reacciones que se habían efectuado en la placa de gotas con objeto de comprobar qué tal se adaptaban al mismo; pero sobre todo se utilizó con el fin de conseguir una mayor concentración de muestra para poder aumentar la sensibilidad de ciertas especies fluorescentes que se descubrieron al exponer los papeles de filtro en los que se había efectuado la reacción a la acción de la luz ultra-violeta emitida por una lámpara de hidrógeno.

El procedimiento empleado fue el siguiente: Con una micropipeta se depositó, en el centro de un círculo de papel filtro colocado en la parte superior del horno, 4,5 microlitros de una disolución de un determinado catión de concentración conocida; posteriormente se eluyó



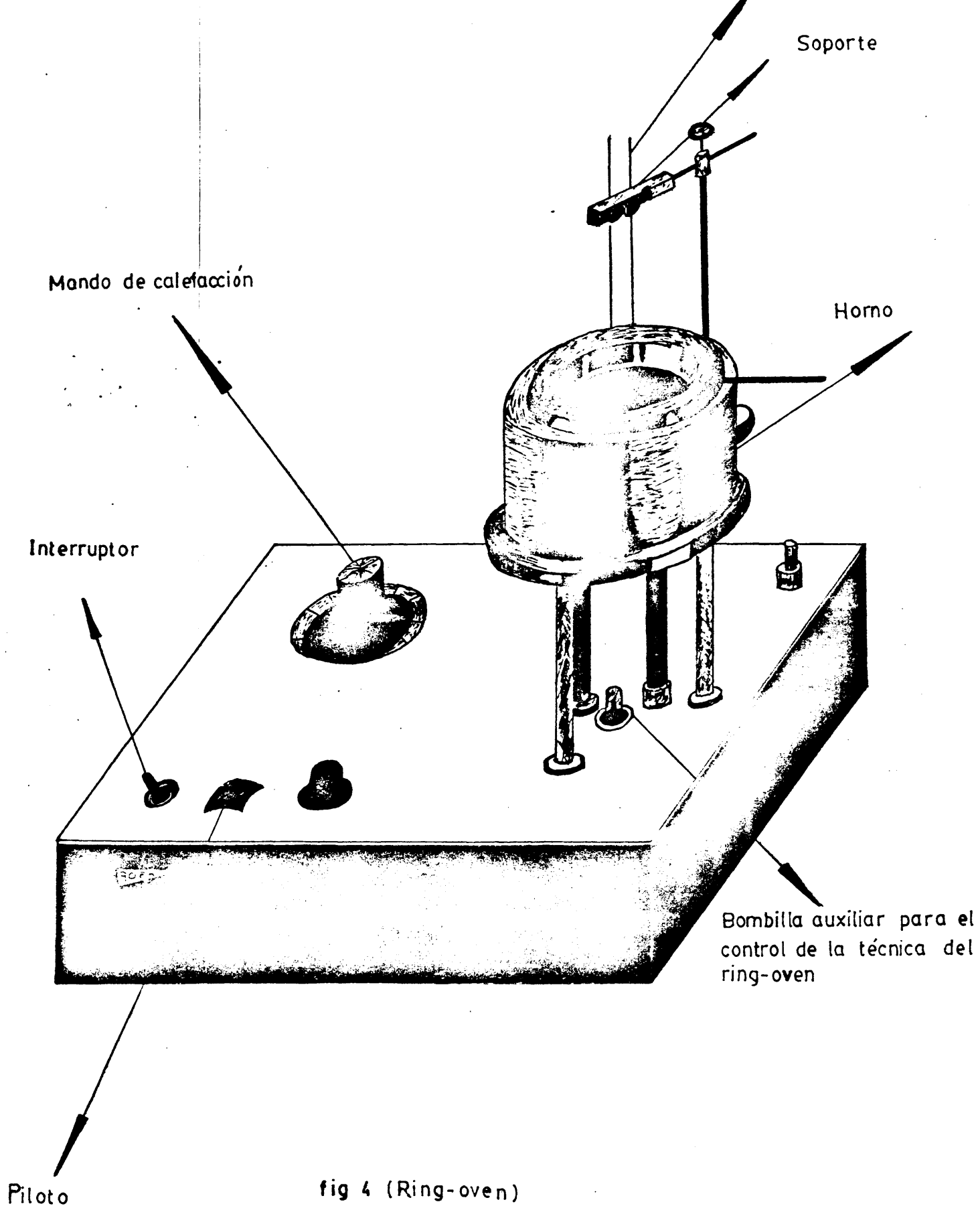


fig 4 (Ring-oven)

de poder observar el aro formado, seguidamente sobre distintos sectores del mismo se añadió el medio tamponante adecuado y por último el reactivo correspondiente, observándose la diferentes características analíticas de la reacción efectuada (claridad en su apreciación, difusión del complejo formado, emisión de fluorescencia, etc.) con el fin de seleccionar las de mayor interés.

Las micropipetas utilizadas se llenan y vacían por capilaridad y es obvio mencionar que dado el pequeño volumen con el que se trabaja es necesario guardar las máximas precauciones en cuanto a limpieza y manejo del material, si se quieren lograr resultados satisfactorios.

El papel filtro utilizado fue de la casa "Carl Schleicher-Schull" marca "Selecta"  $\phi = 5,5$  cm., según se propuso, después de probar distintas clases, en otro trabajo de investigación que se estaba realizando simultáneamente en el Departamento (65). No obstante, este papel también fue elegido por nosotros para el estudio de la fluorescencia como ya se mencionará en la sección correspondiente.

Posteriormente esta técnica hubo de abandonarse, ya que al enfocarse esta investigación exclusivamente al estudio de especies fluorescentes, hubo problemas de interferencias debidos a la existencia de fluorescencias parásitas producidas por el  $Al^{3+}$  procedente de la corrosión del material del Ring-Oven al eluir con el  $ClH$

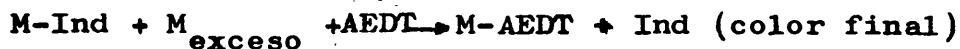
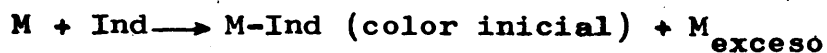
El estudio complexométrico se inició con el fin de determinar la posibilidad de utilización de reactivos azo derivados del ácido cromotrópico como indicadores metalocrómicos en reacciones en las que se usase como agente valorante el AEDT.

Se eligieron para este estudio aquellas reacciones que presentaban las mejores características analíticas, (contraste de color, estabilidad, sensibilidad, etc.); es decir, las más apropiadas para llevar a cabo este estudio.

Las condiciones que debe cumplir un reactivo para que pueda ser empleado como indicador metalocrómico en una reacción de este tipo son:

- a) Existencia de un marcado contraste entre el color del complejo Indicador-metal y el del indicador solo
- b) Reacción suficientemente sensible como para poder conseguir valoraciones cuantitativas.
- c) La constante de formación aparente del sistema complejante, en nuestro caso AEDT-metal, ha de ser mayor que la del sistema Indicador-metal.

Un esquema general de una reacción de valoración complexométrica en la que se utilice un indicador metalocrómico para la determinación del punto final, sería:



M = concentración de catión a valorar

Ind = indicador metalocrómico

Las reacciones de complejación con AEDT son generalmente sistemas sencillos en los que tanto el metal, como el ligando forman complejos del tipo ML.



$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

[2]

Ahora bien, por lo general en todas las reacciones de este tipo es necesario introducir nuevos reactivos en la solución con objeto de conseguir un pH adecuado en la valoración; estos reactivos están en general en altas concentraciones y pueden reaccionar tanto con el metal como con el ligando, variando por lo tanto la concentración de M y L que aparecen en el equilibrio.

Si llamamos X al agente complejante introducido tendremos:

$$[M_{total}] = [M] + [ML] + [MX] + [MX_2] + \dots [MX_n]$$

Sacando factor común M obtendremos:

$$[M_{total}] = [ML] + [M] (1 + \beta_1^X [X] + \beta_2^X [X]^2 + \dots \beta_n^X [X]^n)$$

$$[M_{total}] = [ML] + [M] (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^X [X]^i)$$

Siendo  $\beta_i^X$  la constante de estabilidad global de las especies  $[MX_i]$ . En el caso de que hubiese más complejantes habría que sumar nuevos términos del tipo  $\beta_i^T$ , etc.

$$\text{Haciendo el factor } 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^X [X]^i = \alpha_M \text{ Tendremos}$$

$$[M_{total}] = [ML] + [M] \alpha_M \quad [3]$$

Por otra parte el ligando L puede reaccionar con otro metal Z, o en el caso general de las complexonas con el protón, así tendríamos:

$$[L_{total}] = [L] + [ML] + [LH] + \dots [LH_n]$$

Procediéndose como en el caso anterior, obtendremos la siguiente expresión:

$$[L_{Total}] = [ML] + [L] \alpha_L \quad [4]$$

$[M]\alpha_M$  y  $[L]\alpha_L$  son las nuevas concentraciones de M y L en el equilibrio; sustituyendo estos valores en la expresión de la ley de acción de masas, se obtiene:

$$K' = \frac{[ML]}{[L]\alpha_L [M]\alpha_M} = \frac{1}{\alpha_L \alpha_M} \frac{[ML]}{[L][M]} = \frac{1}{\alpha_L \alpha_M} K_{ML} \quad [5]$$

es decir se obtiene una constante  $K'$ , llamada condicional (66) que es menor que la constante aparente  $K_{ML}$ , en donde  $\alpha_M$  y  $\alpha_L$  son los coeficientes de reacciones secundarias o colaterales que pueden adquirir valores muy elevados y dependen de los complejantes utilizados y del pH del medio.

Para el cálculo de estos coeficientes  $\alpha_i$ , correspondientes a las reacciones secundarias, RINGBOM y STILL (67) han propuesto un método rápido y sencillo; conocidos estos coeficientes podemos saber si determinados procesos complexométricos son posibles una vez fijadas las condiciones experimentales.

La espectrofotometría visible, se basa en la absorción por la molécula de un fotón de energía, produciéndose por consiguiente, el correspondiente estado excitado de las mismas. La energía radiante captada, la emplean las moléculas para producir cambios en la energía electrónica de sus orbitales moleculares, así como en la de los niveles vibracionales y rotacionales.

Los electrones que se excitan son los llamados de valencia, en general electrones deslocalizados, fácilmente excitables, como son los electrones de dobles enlaces o de anillos aromáticos.

En la espectrofotometría visible se mide por lo tanto la absorción que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución.

La relación entre la intensidad de la luz incidente y transmitida fueron investigados por Lambert-Bouguer en dependencia con el espesor del medio que atraviesa la luz y por Beer con respecto a la concentración del complejo coloreado presente en la disolución, la combinación de ambas leyes dió como resultado la siguiente expresión:

$$- \lg I/I_0 = \epsilon bc \text{ siendo}$$

$I$  = Intensidad de la luz transmitida

$I_0$  = intensidad de la luz incidente.

$b$  = Espesor de la célula por la que atraviesa la luz

$c$  = Concentración.

$-\lg \frac{I}{I_0}$  = absorbancia

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar (constante dependiente del compuesto coloreado que se determine).

En esta ley denominada de Lambert-Beer se basa toda la aplicación de la técnica al análisis cuantitativo.

En este trabajo se ha empleado la espectrofotometría visible en orden al establecimiento de:

como son  $\lambda$  óptima, pH, tiempo de estabilidad, acción del exceso de reactivo, acción del exceso de catión, fuerza iónica, etc.

- 2º- La relación estequiométrica metal/ligando para los complejos elegidos, es decir la fórmula del sistema estudiado.
- 3º- Las constantes aparentes y grados de disociación de los complejos seleccionados.

Los métodos que se han seguido para establecer los parámetros propuestos en los apartados 2º y 3º son los siguientes:

- a) Método de la relación molar.
- b) Método de las variaciones continuas isomolares.
- c) Método diferencial.
- d) Método de la relación de pendientes.
- e) Método de las absorciones proporcionales.
- f) Método de las rectas de Asmus.

A continuación vamos a describir brevemente cada uno de ellos.

#### 3.4.1.- Método de las variaciones continuas isomolares.

Este método se conoce desde 1.910 (68) pero no se aplicó hasta 1928, cuando JOB (69) lo propuso para el caso en que el complejo formado fuese 1:1 y posteriormente VOSBUG y COOPER (70) demostraron que el método es aplicable para sistemas en los que la relación metal/ligando sea distinta de 1.

Para aplicar el método de JOB se parte de dos disoluciones de metal y de ligando (M y L), de concentraciones iguales y se mezclan ambas en distintas proporciones de modo que  $C_M + C_L = \text{constante} = C_T$ , diferenciándose por lo tanto, unas muestras de otras, en la relación  $C_M/C_L$ . Los complejos así preparados se miden a la longitud de onda óptima elegida frente a blancos que contengan la misma cantidad de L que las muestras y se representan absorbancias (a veces denominada "ordenada Job", A) frente a fracción molar del metal (X), obteniéndose un máximo de un valor de la densidad óptica para aquella fracción molar a que corresponde la estequiometría del complejo.



[ 6 ]

en que el complejo  $MnLm$  es coloreado y  $M$  y  $L$  pueden ser coloreados o no (siempre que absorban a longitudes de onda sensiblemente diferenciadas de la óptima del complejo) y llamemos  $\alpha$  el grado de formación del complejo.

	Conc. M	Conc. L	Conc. $MnLm$
a) Si no hay reacción	$XC_T$	$(1-x)C_T$	0
b) Concentraciones en el equilibrio	$(x-n\alpha)C_T$	$(1-x-n\alpha)C_T$	$\alpha C_T$

La expresión de la cte. de equilibrio será:

$$\beta = \frac{[MnLm]}{[M]^n [L]^m} = \frac{\alpha C_T}{[(x-n\alpha)C_T]^n [(1-x-m\alpha)C_T]^m} \quad [7]$$

El valor de la absorbancia (o "ordenada de Job")  $A_j$  viene dado por:

$$\begin{aligned} A_j &= [\epsilon_M (x-n\alpha)C_T + \epsilon_L (1-x-m\alpha)C_T + \epsilon_{MnLm} \alpha C_T] - \\ &- [\epsilon_M x C_T + \epsilon_L (1-x)C_T] = (\epsilon_{MnLm} - n\epsilon_M - m\epsilon_L) \alpha C_T = \\ &K \cdot \alpha C_T \end{aligned} \quad [8]$$

Siendo  $\epsilon_{MnLm}$ ,  $\epsilon_M$  y  $\epsilon_L$  los coeficientes de extinción molar correspondientes a la especie  $MnLm$ ,  $M$  y  $L$  respectivamente y suponiendo un paso óptico de luz de 1 cm.

A partir de esta expresión de  $A_j$  se puede deducir que cuanto mayor sea la diferencia entre  $\epsilon_{MnLm}$  y  $\epsilon_M$  y  $\epsilon_L$  a la longitud de onda óptima elegida, tanto mejor se medirá la absorbancia del sistema. Si esto no tiene lugar habría que realizar las medidas frente al ligando y al metal libres.



Como de [ 8 ] se obtiene que:

$$\frac{A_j}{K} = \alpha C_T, \text{ sustituyendo en la expresión anterior resulta:}$$

$$\frac{A_j}{K} = \beta [(x-n\alpha)C_T]^n [(1-x-m\alpha)C_T]^m \quad [9]$$

Esta ecuación [9] representa la función matemática del método.

Diferenciando esta expresión con respecto a x se obtiene:

$$\frac{\partial A_j}{\partial x} = K\beta C_T^{n+m} \frac{\partial [(x-n\alpha)]^n [(1-x-m\alpha)]^m}{\partial x}$$

Imponiendo la condición de  $\frac{\partial A_j}{\partial x} = 0$  (necesaria para que la función presente un máximo o un mínimo) resulta:

$$K\beta C_T^{n+m} \frac{\partial [(x-n\alpha)]^n [(1-x-m\alpha)]^m}{\partial x} = 0$$

$$K\beta C_T^{n+m} \left[ (x-n\alpha)^n m(1-x-m\alpha)^{m-1} (-1-m \frac{\partial \alpha}{\partial x}) + (1-x-m\alpha)^m n (x-n\alpha)^{n-1} (1-n \frac{\partial \alpha}{\partial x}) \right] = 0$$

$$\text{Considerando } \frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0 \text{ (ya que } \frac{\partial A_j}{\partial x} = \frac{\partial K C_T \alpha}{\partial x} =$$

$$= \frac{K C_T \frac{\partial \alpha}{\partial x}}{\partial x} = 0)$$

$$(x-n\alpha)_m = n(1-x-m\alpha)$$

$$mx + nx = n$$

$$x = \frac{n}{m + n}$$

[ 10 ]

Por lo tanto al representar  $A_j$  frente  $x$  (ecuación [ 9 ] ) se obtiene una curva que presenta un máximo o mínimo cuya abcisa está relacionada con la estequiometría del complejo por la expresión [ 10 ] .

Si el complejo está muy disociado no se obtiene un máximo agudo, sino que es achatado, ya que al no existir en el punto estequiométrico exceso de ligando ni exceso de catión, no se desplazará el equilibrio del sistema [ 6 ] totalmente hacia la derecha, obteniéndose por lo tanto, una concentración real de complejo menor que la esperada en teoría; en este caso para calcular la relación  $n/n + m$ , se trazan las tangentes a los dos tramos rectos de la curva, en donde la disociación se ha suprimido al existir exceso de uno de los reactivos, siendo el punto de corte de las dos tangentes trazadas el valor de la abcisa que nos da la relación metal/ligando.

Este método es igualmente válido si se forma más de un complejo, siempre que exista unas diferencias suficientemente elevadas entre las longitudes de onda características de cada uno de ellos, así como entre las correspondientes constantes de estabilidad de los complejos.

A partir de los datos experimentales obtenidos en este método, además de la fórmula estequiométrica del complejo, como hemos visto anteriormente, se puede deducir el grado de disociación del sistema, así como la constante aparente de formación o de disociación del mismo.

El valor del grado de disociación se obtiene de la curva correspondiente, mediante la relación:

siendo:  $A_m$  = el valor de la absorbancia obtenido al extra-  
polar las dos ramas rectas de la curva, este valor corres-  
pondería al que se obtendría teóricamente si la disociación  
del complejo fuese nula

$A_s$  = Absorbancia máxima obtenida experimentalmente

A partir del grado de disociación se puede calcular  
la constante aparente de inestabilidad del complejo, apli-  
cando de nuevo al equilibrio [ 6 ] la ley de acción de masas.

$$K = \frac{[n\alpha c]^n [m\alpha c]^m}{[c(1-\alpha)]}$$

siendo  $c$  la concentración inicial del complejo sin tener en  
cuenta la disociación.

Se pueden calcular diversos valores de la constante  
aparente sin más que realizar el método de las variaciones  
continuas para distintos valores de  $C_T = C_M + C_L$ .

Mukerji, Banerji y Dey (71 , 72) han propuesto un  
método para determinar la constante aparente de un comple-  
jo basado en las variaciones continuas, este método consis-  
te en preparar dos series distintas en las que la concentra-  
ción total es diferente,  $C_M + C_L = C_{T_1}$  y  $C_M + C_L = C_{T_2}$ , a  
partir de los datos obtenidos experimentalmente para ambas  
series se obtienen dos curvas diferentes; si trazamos una  
recta paralela al eje de abscisas que corte a ambas curvas,  
obtendremos un valor de la absorbancia que corresponderá a  
una misma concentración de complejo ML, suponiendo el sis-  
tema más sencillo  $M + L \rightleftharpoons ML$ , evidentemente la constante  
de equilibrio correspondiente al sistema ML es la misma en  
ambas series. Por lo tanto podemos aplicar la Ley de acción  
de masas, para cada valor de absorbancia así obtenida, que  
corresponde a las dos series preparadas.

$$\frac{[ML]}{[a-ML][b-ML]} = \frac{[ML]}{[a_1-ML][b_1-ML]} \quad [ML] = \frac{ab-a_1b_1}{(b+a) \pm (b_1 \pm a_1)} \quad [13]$$

a y a<sub>1</sub>....Concentraciones de catión empleadas en cada una de las series.

b y b<sub>1</sub>....Concentraciones de ligando empleadas en cada una de las series.

Sustituyendo el valor obtenido para la concentración de complejo libre [13] en la expresión de la ley de acción de masas [11] o [12] obtendremos la constante aparente del sistema. Se pueden obtener distintos valores de K, sin más que trazar diferentes paralelas al eje de abscisas.

### 3.4.2.- Método de la Relación molar

Este método fue propuesto por Joe y col. (73) en 1.924. La realización práctica del mismo consiste en ir variando la concentración de metal o de ligando (de M o de L) manteniendo fija la del otro componente (L o M respectivamente)

Una vez preparadas ambas series se mide su absorbancia y se representa dicho valor frente a la relación C<sub>M</sub>/C<sub>L</sub> o C<sub>L</sub>/C<sub>M</sub> según sea L o M la concentración que se mantiene constante.

En esta representación se puede observar un punto en el que existe un cambio brusco de pendiente, salvo en el caso particular que  $\xi_{ML} = \xi_M + \xi_L$  (en cuyo caso se obtendrá una recta), este punto que corresponde a la máxima concentración de complejo que se puede formar para unas concentraciones dadas de M y L, coincidirá con la relación estequiométrica del sistema siempre que el complejo este poco disociado; en el caso que tenga una constante aparente de disociación alta, el punto estequiométrico que co-

punto de intersección de ambas ramas.

Un estudio teórico del método fue realizado por Marcus (74), el cual demostró matemáticamente la relación existente entre el punto de corte de las asintotas a la función representada y la estequiometría del complejo.

Supongamos la reacción:



La cte de formación,  $\beta_n$ , de dicho sistema sera:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n},$$

La concentración total de M,  $C_M$ , se mantiene constante y la de L,  $C_L$ , se va variando en la serie de experimentos a realizar, de modo que la relación molar  $x = C_L/C_M$  sea la variable independiente.

Haciendo un balance de materia:

$$C_M = [M] + [ML_n] = [M] + [M]\beta_n[L]^n = [M](1 + \beta_n[L]^n) \quad [14]$$

$$C_L = [L] + n[ML_n] = [L] + n[M]\beta_n[L]^n = [L] +$$

$$+ n \frac{C_M}{1 + \beta_n[L]^n} \cdot \beta_n[L]^n \quad [15]$$

La absorbancia total de la mezcla, E, vendrá dada por la siguiente expresión

$$E = \epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{ML_n} [ML_n] \quad [16]$$

Sustituyendo en [16], [M] y [L] por los valores que se deducen de [14] y [15] y [ML<sub>n</sub>] por el obtenido en [14]

$$y = \frac{E}{C_M} = \xi_M \cdot \frac{C_M}{1 + \beta_n [L]^n} \cdot \frac{1}{C_M} + \xi_L \left( \frac{C_L^{-n} C_M \beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} \right) \frac{1}{C_M} +$$

$$+ \xi_{ML_n} \left( C_M - \frac{C_M}{1 + \beta_n [L]^n} \right) \frac{1}{C_M}$$

operando y llamando  $x = \frac{C_L}{C_M}$  resulta la siguiente ecuación:

$$y = \xi_L x + \frac{\xi_M + (\xi_{ML_n} - n \xi_L) \beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} \quad [17]$$

Por otro lado la relación existente entre  $x$  y  $[L]$  se obtiene dividiendo la expresión [15] por  $C_M$ :

$$x = \frac{[L]}{C_M} + \frac{n \beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n} \quad [18]$$

Como anteriormente habíamos expuesto el método de la relación molar consiste en representar los valores de  $E$  frente a  $x$  y posteriormente trazar las asíntotas a la curva obtenida, encontrando el valor de  $x$  que corresponde al punto de corte de estas.

La ecuación de la asíntota a la curva [17] para  $x \rightarrow \infty$  (según [18] cuando  $x \rightarrow \infty$ ,  $L \rightarrow \infty$ ), viene definida por la siguiente expresión:

da por la expresión:

$$Y = aX + b$$

[20]

Siendo "b" el punto de corte de la curva [17] con el eje de ordenadas.

Y "a" la derivada de la función "y", particularizada para  $x = 0$

$$b = \xi_M \quad a = \frac{dy}{dx} \Big|_{x=0}$$

$$\frac{dy}{dx} = \xi_L + \frac{d}{dx} \frac{[\xi_M + (\xi_{MLn} - n\xi_L) \beta_n [L]^n]}{1 + \beta_n [L]^n}$$

$$\frac{dy}{dx} = \xi_L + \frac{d\alpha}{dx} \quad \text{siendo} \quad \alpha = \frac{\xi_M + (\xi_{MLn} - n\xi_L) \beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n}$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{d\alpha}{d[L]} \cdot \frac{d[L]}{dx}$$

Por lo tanto:

$$\frac{dy}{dx} = \xi_L + \frac{d\alpha}{d[L]} \cdot \frac{d[L]}{dx} \quad [21]$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d[L]} &= \frac{n(\xi_{MLn} - n\xi_L) \beta_n [L]^{n-1}}{1 + \beta_n [L]^n} \\ &= \frac{[\xi_M + (\xi_{MLn} - n\xi_L) \beta_n^2 [L]^n] \cdot nL^{n-1}}{[1 + \beta_n [L]^n]^2} \quad [22] \end{aligned}$$

Derivando con respecto a x la expresión [18] y despejando  $\frac{d[L]}{dx}$  se obtiene:

Sustituyendo [22] y [23] en la expresión [21] y operando, obtenemos:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(\epsilon_{MLn} - n\epsilon_L - \epsilon_M)n\beta_n[L]^{n-1}C_M}{[1 + \beta_n[L]^n]^2 + C_M n^2 \beta_n[L]^{n-1}} + \epsilon_L \quad [24]$$

Esta derivada particularizada para  $x = 0$  toma distintos valores según sea  $n = 1$  ó  $n > 1$

Para  $n = 1$  y  $x = 0$ , esta derivada toma el valor:

$$a = \frac{dy}{dx} = \epsilon_L + \frac{(\epsilon_{ML} - \epsilon_L - \epsilon_M)\beta_1 C_M}{1 + C_M \beta_1}$$

Sustituyendo los valores de  $a$  y  $b$  en la ecuación de la tangente [20], queda:

$$Y = \left[ \epsilon_L + \frac{(\epsilon_{ML} - \epsilon_L - \epsilon_M)\beta_1 C_M}{1 + C_M \beta_1} \right] X + \epsilon_M \quad [25]$$

El punto de corte de las dos rectas representadas por las ecuaciones [19] y [25] vendrá dado por la siguiente expresión:

$$X_{\text{corte}} = 1 + \frac{1}{\beta_1 + C_M}$$

En la ecuación anterior se observa que el punto de intersección está desplazado positivamente de la posición esperada,  $X_{\text{corte}} = 1$ , por una cantidad que solamente es despreciable si:

$$\beta_1 \gg \frac{1}{C_M}$$

Para  $n = 2$  ó mayor, la expresión [24] particularizada para  $X = 0$ , resulta:  $a = \frac{dy}{dx} = \epsilon_L$



$$Y = \varepsilon_L X + \varepsilon_M$$

La pendiente de esta recta es  $\varepsilon_L$ , valor que coincide con la pendiente de la asíntota [19], por lo tanto ambas rectas son paralelas. En este caso la curva [17] tendrá necesariamente un punto de inflexión, determinándose la relación  $C_L/C_M$  correspondiente a la estequiometría del complejo, mediante el punto de corte entre la asíntota a la curva [17] para  $x \rightarrow \infty$ , con la tangente en el punto de inflexión.

Calculando matemáticamente este punto de intersección para  $n = 2$ , resulta:

$$X_{\text{corte}} (n = 2) = 2 + \frac{\sqrt{3}}{C_M \sqrt{\beta_2}}$$

Igualmente desplazado de forma positiva con respecto a la posición esperada ( $x_{\text{corte}} = 2$ ), a no ser que

$$\beta_2 \gg \frac{13}{C_M}$$

Cuando  $n \geq 3$ , el punto de corte no se puede calcular fácilmente, determinándose una expresión aproximada de la forma:

$$X_{\text{corte}} (n \geq 3) = n + \left\{ \left[ \frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^{(1-n)/2n} \left[ 1 + (n^2-1)^{1/2} \right] \right\} \frac{1}{C_M \beta_n}$$

El método de la relación molar, al presentar estos desplazamientos positivos del punto de corte con respecto a la relación molar  $X = C_L/C_M$  que corresponde a la estequiometría del complejo, está muy limitado y puede conducir a conclusiones erróneas, si no se tiene en cuenta el valor de  $C_M$  y  $\beta_n$ .

A partir de las gráficas obtenidas al representar los valores de la absorbancia leídos mediante este método frente a la relación molar, metal/ligando o ligando/metal se puede calcular la constante aparente de formación o de disociación del complejo.

ha dicho anteriormente; ahora bien si el complejo es de una disociación moderada aparece una curvatura en la representación, obteniéndose el punto estequiométrico mediante la extrapolación de los dos tramos rectos de la curva, si llamamos  $A_m$  la absorbancia teórica que se obtendría si no hubiese disociación (experimentalmente se mide cuando se está trabajando en un gran exceso de catión o de reactivo) y  $A_s$ , la absorbancia experimental obtenida en el punto estequiométrico, se puede calcular la concentración real que corresponde a esta absorbancia puesto que conocemos la concentración máxima de complejo que se puede formar y que correspondería al valor  $A_m$ .

$$[M_n L_m] = C_M \frac{A_s}{A_m} \quad \text{o} \quad [M_n L_m] = C_L \frac{A_s}{A_m} \quad (\text{según}$$

sea  $C_M$  o  $C_L$  la concentración que se mantiene constante)

$C_M$  y  $C_L$  representan la concentración máxima de complejo existente y será igual a la concentración de metal o de ligando puesto, siempre que el complejo resulte ser 1:1

Una vez conocida la concentración de complejo real existente en el equilibrio así como la concentración máxima existente cuando se elimina la disociación (al trabajar en exceso de L o de M) se puede calcular la concentración de metal y ligando que existe libre en el punto estequiométrico; una vez conocidos estos valores se sustituyen en la expresión de la constante correspondiente al equilibrio considerado, obteniéndose el valor de la constante aparente del complejo.

### 3.4.3.- Método de la relación de pendientes.

El método fue ideado por Harvey y Manning (75) en 1.950. Supongamos de nuevo el equilibrio [6].

La realización práctica del método consiste en medir las absorbancias de dos series en las que se va variando la concentración de M o L, manteniéndose constante la de L o M respectivamente, asegurándose que la concentración existen-

para asegurar que se alcanza el equilibrio.

Las absorbancias medidas se representan frente a  $C_L$  o  $C_M$  (según sea la especie que varía su concentración) obteniéndose dos rectas de cuyas pendientes se deducen  $n$  y  $m$ , puesto que la concentración del complejo formado será proporcional a la concentración del compuesto variable según:

$$[M_n L_m] = \frac{C_M}{n} \quad (\text{cuando varia M})$$

$$[M_n L_m] = \frac{C_L}{m} \quad (\text{cuando varia L})$$

Por otro lado sabemos que:

$$A = \epsilon l [M_n L_m] \quad \text{si } l = 1 \text{ cm resulta}$$

$$M_n L_m = \frac{A}{\epsilon} \quad ; \text{ igualando este valor al obtenido en las}$$

expresiones anteriores se obtiene:

$$\frac{A}{\epsilon} = \frac{C_M}{n} = \frac{C_L}{m} \quad \text{es decir A es directamente proporcional a la concentración total } C_M \text{ y } C_L \text{ y las pendientes de las rectas obtenidas son:}$$

$$P_1 = \frac{\epsilon}{n} \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{\epsilon}{m} \quad ; \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{m}{n}$$

Por lo tanto del valor de la relación entre las dos pendientes se obtiene la fórmula estequiométrica del complejo. (la relación  $m/n$ , no así los valores absolutos de  $m$  y  $n$ ).

Este método está limitado a la formación de una sola especie ya que si se trata de un sistema que puede formar más de un complejo, las disoluciones en exceso de  $M$  favorecerán la formación de una especie, mientras, que las de exceso de  $L$  lo harán sobre otra especie, por lo que en las dos series no se mide la absorbancia de la misma especie.

bien el ligando libre o bien el metal son coloreados y absorben a la longitud de onda característica del complejo, siendo por otra parte condición necesaria para su aplicación que se forme únicamente una especie compleja.

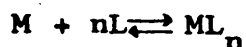
Si consideramos que la especie coloreada es el ligando (caso mas frecuente), la realización práctica del mismo se efectúa preparando dos muestras, una en exceso de ligando y otra en exceso de catión, realizando a continuación un barrido del valor de la absorbancia con respecto a la longitud de onda. En el caso de la muestra preparada en exceso de ligando las medidas se efectúan frente a blancos espectrofotométricos del ligando libre, calculados suponiendo distintas estequiometrías. Si solo existe una especie compleja, tanto si se trabaja en exceso de metal como de ligando, la forma del espectro obtenida mediante ambos procedimientos así como el coeficiente de extinción molar del sistema absorbente coincidirán en aquel caso en que la disolución del ligando libre, utilizada como blanco espectrofotométrico, calculada supuesta una estequiometría, coincida con la estequiometría real del complejo.

#### 3.4.5. Método de las rectas de Asmus

Asmus (76) propuso en 1.960 el método de las rectas para complejos  $ML_n$ .

Cuando el método de la relación molar falla ostensiblemente como en el caso de los complejos débiles o fuertemente disociados, es posible deducir con claridad la composición del complejo o compuesto utilizando prácticamente la misma técnica experimental de trabajo, pero a partir de la curva  $Abs = f(v)$  donde "v" = volumen variable añadido de una solución de ligando L a una cantidad fija de otra disolución del catión M

Para un complejo sencillo del tipo:



introduce en cada uno de ellos, el mismo volumen  $V_0$  de la solución base de M (conc. mo) y volúmenes "V" crecientes de la solución base L, enrasándose al volumen final V con la solución tampón, agua, etc.

A continuación se mide el "modulo de extinción"

$$y = \frac{\text{Abs}}{l} = \frac{E}{l} \quad \begin{array}{l} E = \text{Abs} = \text{absorbancia} \\ l = \text{espesor de la cubeta} \end{array}$$

del complejo formado a la longitud de onda característica del mismo.

La  $K_c$  de disociación del complejo formado será:

$$K_c = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad [26]$$

Sean:

$$m = m_0 \frac{V_0}{V} \quad y \quad l = l_0 \frac{V_0}{V} \quad \text{las concentraciones de}$$

M y L en el volumen final, V, al que se enrasaron

La concentraciones de M y L en equilibrio serán:

$$[M] = m - [ML_n] \quad [28]$$

$$[L] = l - n[ML_n] = l - n(m - [M]) \quad [29]$$

Por otra parte ocurre que:

$$y = \epsilon [ML_n] \quad o \quad [ML_n] = y/\epsilon = \frac{E}{\epsilon \cdot l} \quad [30]$$

$\epsilon$  = coef. de extinción molar del complejo  $ML_n$  a la longitud de onda óptima del mismo

Sustituyendo [28] y [30] en la ecuación [26], resulta:

$$K_c = \frac{\left[m - \frac{y}{\epsilon}\right][L]^n}{y/\epsilon}$$

Por lo tanto

$$m[L]^n - \frac{y}{\epsilon}[L]^n = \frac{y}{\epsilon} K_c$$

Sustituyendo [L] por su valor obtenido en [29] resulta:

$$y = \frac{m \xi}{K_c \left[ 1 + \frac{m - [M]}{1} \right]^n}$$

Si el valor del paréntesis  $m - [M]$  es muy pequeño indica que  $[M] \simeq m$ , es decir que  $[ML_n] \simeq 0$ , la expresión anterior se simplifica:

$$y = \frac{m \xi}{K_c \frac{1}{1^n}} \quad \text{y sustituyendo en } m \text{ y } 1 \text{ por sus valores de [27]}$$

$$y = \frac{m_o v_o \xi / v}{1 + \frac{K_c v^n}{l_o^n v^n}} \quad \text{Si denominamos } C \text{ y } D \text{ a los valores ctes:}$$

$$C = \frac{m_o v_o \xi}{v} \quad \text{y} \quad D = \frac{l_o^n}{v^n}$$

la ecuación anterior adquiere la expresión:

$$y = \frac{C}{K_c \left[ 1 + \frac{D \cdot v^n}{1} \right]} \quad [31]$$

La ecuación [31] representa una familia de curvas en las que aparece una forma de S siempre que  $n \neq 1$ , mientras que si  $n = 1$  la curva obtenida no tiene punto de inflexión.

Esta ecuación [31] describe la variación del módulo de extinción,  $y$ , en función del volumen " $v$ " creciente de la solución base añadida; ha sido deducida bajo el supuesto de que  $m - [M]$  es muy pequeño; es decir que  $[ML_n] \simeq 0$ . Esta condición se cumple (independientemente del valor de  $K_c$ ) siempre que nos encontremos en la zona de valores pequeños de " $v$ ". Por lo tanto, en la práctica la ecuación [31] describe el "módulo de extinción" en una zona tanto mayor de " $v$ " cuanto mas desplazado hacia la derecha se encuentre el equilibrio de la reacción;

mado.

La ecuación anterior, [31], se puede transformar en:

$$C \frac{1}{y} = \frac{K_c}{D} \frac{1}{v^n} + 1 \quad \text{de donde}$$

$$\frac{1}{v^n} = \frac{C D, 1}{K_c y} - \frac{D}{K_c} \quad [32]$$

Si se representa  $\frac{1}{v^n}$  frente a  $\frac{1}{y}$  nos saldrá una recta siempre que el valor "n" sea idéntico al coeficiente que aparece en la reacción  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ .

Como se deduce de todo lo expuesto, este método es adecuado para determinar la estequiometría de complejos débiles, ya que en este caso se dan las premisas establecidas.

Si la constante de disociación del sistema,  $K_c$ , es muy grande, es decir el complejo este fuertemente disociado, se puede hacer una aproximación en el denominador de la ecuación. [31].

$$\frac{K_c}{D} \cdot \frac{1}{v^n} \gg 1 \quad \text{y entonces [31] toma la forma:}$$

$$y = C \frac{D}{K_c} v^n \quad \text{tomando logaritmos resulta}$$

$$\log y = \log \frac{CD}{K_c} + n \log v$$

Si se representa, en este caso, logaritmo de "m" frente a logaritmo de "v" se obtiene una recta de pendiente "n" y ordenada en origen  $\lg \frac{CD}{K_c}$ . Este método se denomina de Edmonds y Birnbaum (77).

Conviene resaltar especialmente que para la determinación de la composición de los complejos por el "método de las rectas" no interviene la concentración real o sea, no

método de Joe.

Si se conocen las concentraciones exactas de M y L el método es igualmente válido para determinar la  $K_c$  del complejo formado, a partir de la ordenada en el origen de la función representada en la ecuación [32].

La aplicación de este método es muy adecuada cuando  $K_c$  tenga un valor intermedio, es decir cuando el complejo formado no sea extremadamente débil ni extremadamente fuerte. En el primer caso se utilizará el método de la relación molar de Eadmands y Birnbam y en el segundo el método de la relación molar clásico (Joe).

Para llevar a la práctica el "método de las rectas" no se utilizan todos los valores medidos ya que las medidas cercanas a la saturación no pueden emplearse puesto que no se cumplen las premisas impuestas en el cálculo ( $ML_n \simeq 0$ ).

Igualmente los valores al principio de la curva no son fiables debido al error de medida (absorbancias muy bajas) experimental incide especialmente sobre estos valores pequeños.

#### 3.4.6.- Método de las absorciones proporcionales.

Este método fue desarrollado por B. BUDESINSKY en 1965 para la determinación de constantes aparentes de formación y para la clasificación de complejos 1 : 1 y 2 : 2.[78].

El método se basa en la determinación de razones de absorbancia para unas condiciones dadas en ambos casos.

Dado el sistema de complejación [6] la constante de dicho sistema será:



siendo  $C_L$  y  $C_M$  las concentraciones iniciales de ligando y catión: y  $c$  la concentración de complejo.

Ahora bien haciendo que  $C_M$  y  $C_L$  se encuentren en cantidades estequiométricas y considerando tres estequiometrías diferentes, la ecuación [33] toma valores distintos:

$$K_{1,1} = c(C_M - c)^{-2} \quad \text{si } n = m = 1 ; C_M = C_L \quad [34]$$

$$K_{1,2} = \frac{c}{4}(C_M - c)^{-3} \quad \text{si } n = 1, m = 2 ; C_L = 2 C_M \quad [35]$$

$$K_{2,2} = c(C_M - c)^{-4} \quad \text{si } n = m = 2 ; C_L = C_M \quad [36]$$

El autor propone trabajar con dos concentraciones de  $C_M$  de unos valores determinados,  $C_M = 1,0 \cdot 10^{-5}$  M y  $C_M = 2,0 \cdot 10^{-5}$  M; Sustituyendo estos valores en las ecuaciones [34], [35] y [36] y dando valores arbitrarios a  $c$  se obtiene una dependencia entre  $K_{n,m}$  y  $c$ , como se muestra en la Fig. 5.

A partir de la relación entre dos curvas calculadas para dos valores distintos de  $C_M$  y para la misma expresión matemática [34], [35], [36], Budesinsky tabula la dependencia del  $\lg K_{1,1}$ ,  $\lg K_{1,2}$ , ó  $\lg K_{2,2}$  con respecto a la relación de concentraciones  $c_1/c_2$ .

Por otra parte, si las medidas espectrofotométricas se llevan a cabo frente a un blanco que tenga la misma cantidad de ligando que la muestra, la medida de la absorbancia vendrá dada por:

[37]  $A = (\xi_c - m \xi_L) \cdot c \cdot b$  siendo  $\xi_c$  y  $\xi_L$  los coeficientes de extinción molar del complejo y del ligando respectivamente

$b = 1$  cm. (camino óptico recorrido por la luz)

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2} ; \text{ es decir que la relación de concentraciones es}$$

la misma que la relación de absorbancias, por lo tanto para llevar a la práctica el método, basta preparar dos muestras en las que  $C_M$  y  $C_L$  estén en proporción estequiométrica, siendo  $C_M = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , y  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , respectivamente, calculando a continuación la relación de absorbancias entre ambas medidas y llevando dicho valor a la tabla que proporciona el autor se obtendrá el valor de la constante aparente del sistema.

Experimentalmente y con objeto de obtener más de un valor de los pK correspondientes, se realiza el método a distintos pH dentro del intervalo en el que la absorbancia del complejo estudiado se mantiene constante.

Este método también sirve para clasificar los complejos en 1 : 1 y 2 : 2, siempre que los complejos sean débiles ( $K_{1,1} < 10^5$  y  $K_{2,2} < 10^{15,6}$ ).

Con objeto de evitar reacciones secundarias se trabaja en condiciones de un gran exceso de metal. Para  $n = m$  y  $C_M = C_L$  la ecuación [33] toma la siguiente forma:

$K_{n,n} \cdot C_M^n = c(C_L - nc)^{-n} = \text{cte.}$  ya que se desprecia  $nc$  frente a  $C_M$ ; sustituyendo  $c$  por el valor encontrado en [37] se obtiene:

$$K_{n,n} \cdot C_M^n = k \cdot A_1 (C_{L(i)} - nkA_1)^{-n} \text{ en donde}$$

$$k = \frac{1}{(\epsilon_c - m \epsilon_L)}$$

Escribiendo la ecuación anterior para  $i = 1, 2, 3$  y eliminando entre las tres ecuaciones resultantes  $K_{n,n} \cdot C_M^n$  y  $k$  se obtiene:

$$\frac{C_{L(2)} - (A_2/A_1)^{1/n} \cdot C_{L(1)}}{C_{L(3)} - (A_3/A_1)^{1/n} C_{L(1)}} = \frac{A_2/A_1 - (A_2/A_1)^{1/n}}{A_3/A_1 - (A_3/A_1)^{1/n}}$$

Si  $n > 1$  se obtiene :

$$A_2/A_1 \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} C_{L(2)}/C_{L(1)} \quad A_3/A_1 \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} C_{L(3)}/C_{L(1)}$$

Estas cuatro expresiones muestran la utilidad del método. La razón de absorbancias  $A_2/A_1$  y  $A_3/A_1$  se pueden determinar a distintos pH. En complejos 1 : 1 estas proporciones son constantes mientras que en complejos 2 : 2 son variables.

El método es aplicable únicamente cuando se forma una sola especie compleja entre M y L.

por la molécula de un fotón de energía, produciéndose el correspondiente estado excitado de la misma; el fenómeno de fluorescencia tiene lugar cuando se produce la desexcitación con la consiguiente emisión de energía radiante.

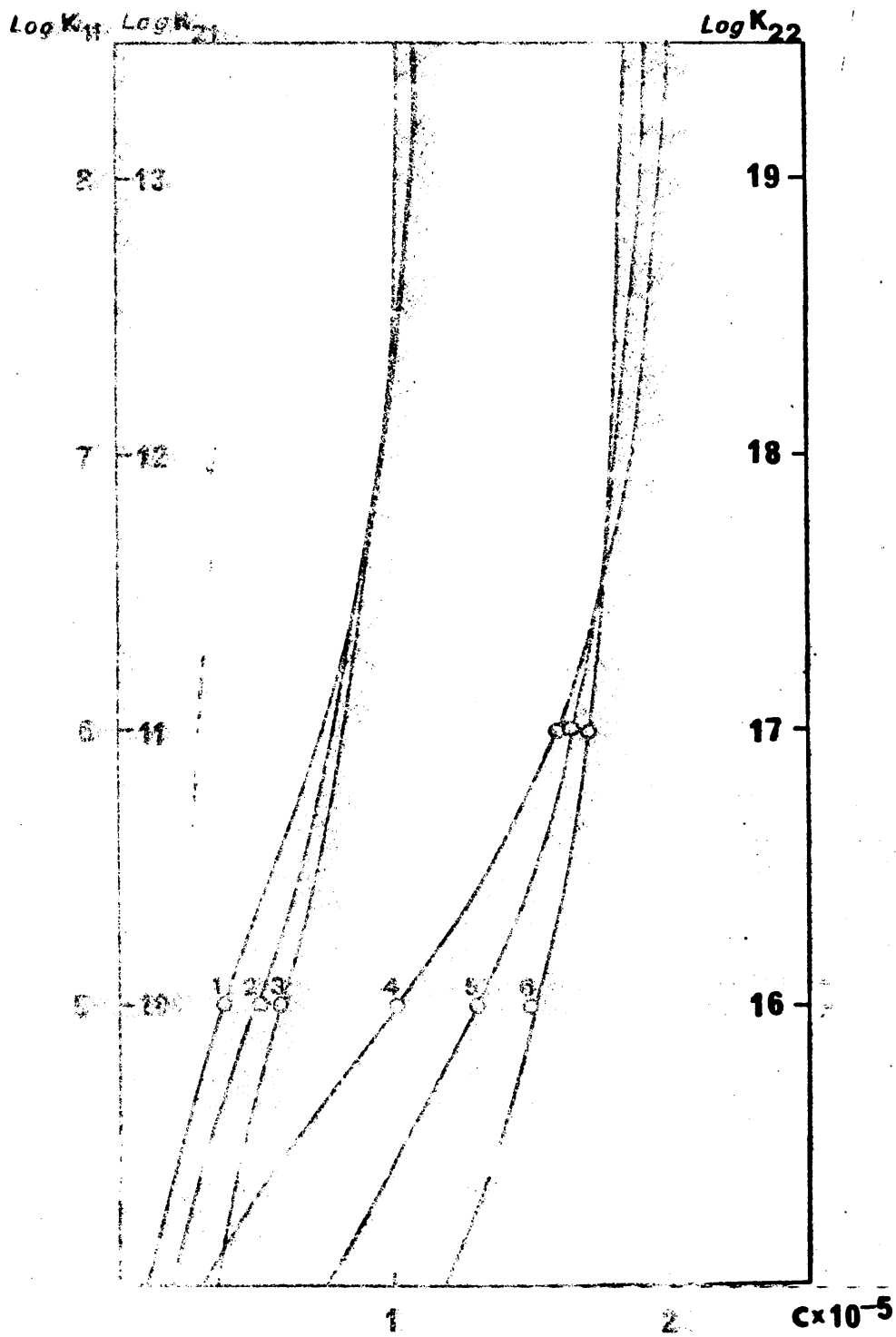
En todo fenómeno fluorescente la radiación emitida suele ser de menor energía que la de excitación ya que la emisión de la misma se produce desde el nivel vibracional  $v = 0$ , del estado excitado, existiendo previamente una pérdida de energía por el proceso denominado de "relajación vibracional".

Dependiendo del grado de multiplicidad del nivel excitado desde donde se produce la emisión de radiación el fenómeno que tiene lugar se denomina fluorescencia o fosforescencia. Mientras que en el primer caso la emisión de energía electromagnética tiene lugar desde el nivel  $v = 0$  de un estado "singlete", en la fosforescencia la emisión tiene lugar desde un nivel de mayor multiplicidad denominado "triplete".

La diferencia entre estos dos fenómenos no es más que la duración de la radiación emitida, así mientras en fluorescencia los procesos son del orden de  $10^{-10}$  a  $10^{-7}$  seg., en fosforescencia son del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{+3}$  seg. La existencia de estos fenómenos depende de la estructura electrónica del compuesto que se está estudiando.

En el presente trabajo se ha utilizado esta técnica con fines inicialmente cualitativos, con objeto de encontrar nuevas reacciones selectivas y de una gran sensibilidad.

La observación del fenómeno fluorescente se ha efectuado, en principio, mediante la formación del posible complejo fluorescente sobre papel de filtro, bien directamente o mediante el empleo del horno circular de Weizz, examinando a continuación la presencia o ausencia de fluorescencia con una lámpara emisora de rayos ultravioletas; posteriormente las reacciones se verificaron en solución observando nuevamente el fenómeno que tenía lugar.



za electromotriz de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pasa es virtualmente cero, por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas.

La variable que nos interesa es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicélula en que tienen lugar variaciones de la concentración de uno o ambos componentes.

Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la célula consiste en un electrodo de referencia que mantiene un potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica.

una aplicación común de la potenciometría es la utilización de los datos potenciométricos para la detección del punto final en las valoraciones ácido-base, y es con este objeto con el que se ha empleado esta técnica en esta memoria. El electrodo indicador utilizado para tales medidas debe tener un potencial que varíe de una forma definida con los cambios de  $[H^+]$  o de pH.

Nosotros hemos utilizado la potenciometría ácido-base con objeto de determinar la pureza de algunos de los reactivos utilizados, concretamente del Rojo de Eriocromo B; dicho reactivo se encuentra inicialmente en forma de sal sódica, por lo tanto primeramente se pasó por una resina de intercambio catiónico con el fin de obtenerlo en forma ácida, posteriormente se valoró con NaOH mediante una potenciometría; los datos experimentales obtenidos se encuentran detallados en la sección correspondiente.

El electrodo utilizado por nosotros para dicha valoración fue un electrodo combinado de vidrio-calomelanos. El electrodo de vidrio consiste en una membrana delgada de vidrio en forma de pequeño bulbo, en el extremo de un

te en el interior de la membrana, se origina un potencial a través de la membrana de vidrio.

Los electrodos de vidrio comerciales están constituidos por otro interior de calomelanos saturado (mezcla de mercurio metálico y cloruro mercurioso en contacto con una disolución de cloruro potásico saturado) en contacto con la disolución de ión hidrógeno conocida que se encuentra dentro de la membrana, de modo que el electrodo de referencia es el de calomelanos y el de vidrio el indicador.

En la mayor parte de las valoraciones potenciométricas, los datos se obtienen por lecturas del instrumento en mili-voltios o, en nuestro caso, en unidades de pH que corresponden a los distintos volúmenes de valorante añadido y el punto final se obtiene en la representación gráfica de la primera de estas magnitudes en función de la otra. Este punto corresponde a la posición de mayor pendiente dentro de la curva es decir al punto de inflexión. Pero no siempre es fácil localizar este punto por una simple inspección visual de la curva, sobre todo en valoraciones de ácidos o bases débiles, para que la localización sea mas exacta se hace la representación diferencial, en la cual se representa frente al volumen de valorante, la diferencia en los valores de pH por unidad de volumen de valorante,  $\Delta \text{pH} / \Delta V$ ; en esta representación el pico de la curva indica el punto de equivalencia de la reacción ácido-base correspondiente.

En algunos casos y como consecuencia de la obtención de una pendiente muy pequeña es también difícil localizar exactamente este punto a partir de la curva diferencial; se puede utilizar entonces la diferencial segunda  $\Delta^2 \text{pH} / \Delta V^2$ . En el punto estequiométrico exacto la segunda derivada es cero, por lo tanto el volumen estequiométrico del valorante se obtendrá a partir del punto de corte de la curva con el eje de abscisas.

### III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION



A.- ESTUDIOS CON REACTIVOS DE TIPO "ARSENAZO"

Como ya se ha indicado anteriormente, los reactivos de tipo "arsenazo" utilizados en las presentes investigaciones han sido: torona, arsenazo I, paladiazo I, arsenazo III, paladiazo III y o-p-arsenazo III, cuyas fórmulas y denominaciones sinónimas triviales se reproducen en la fig. 1.

Los reactivos torona, arsenazo I y arsenazo III utilizados han sido preparados comerciales ("Eastman Kodak" los dos primeros y "Schuchardt" el último), mientras que los restantes "arsenazos" han sido sintetizados y purificados, en mayor o menor grado, en el propio departamento de Química Analítica.

La síntesis del Paladiazo III ya ha sido descrita por PEREZ-BUSTAMANTE en anteriores publicaciones (1,13) así como el análisis de nitrógeno (79), de As (80), espectros de infrarrojo (81) y otras observaciones analíticas de interés, relacionadas con la pureza del reactivo, según las condiciones experimentales observadas en la síntesis (1), degradación térmica del reactivo durante el proceso de secado (82), espectros de absorción de las disoluciones del reactivo en medios acuosos (1, 83)) y en medio ácido sulfúrico concentrado (1,84).

En consecuencia, en la presente sección solo se tratará de los reactivos denominados "paladiazo I" y o-p-arsenazo III", que no constituyen preparados de tipo comercial y han debido ser objeto de síntesis propia, a diferencia de los reactivos torona, arsenazo I y arsenazo III que constituyen reactivos orgánicos normales hoy en día en los laboratorios y acerca de los cuales existe un amplio conocimiento experimental.

La síntesis del Paladiazo I y del o-p-arsenazo III se ha llevado a cabo de acuerdo con el procedimiento seguido por PEREZ-BUSTAMANTE para la obtención del paladiazo III (1,13), que se ajusta en lo esencial a la metodología pro

cido del ácido cromotrópico obtenido en un medio que contenga un gran exceso de  $\text{Ca(OH)}_2$  en suspensión, empleando cantidades adecuadas de los diferentes reactivos, según el tipo de compuesto que se pretende sintetizar.

Dichas reacciones de copulación se han llevado a cabo en un medio alcalino constituido por una suspensión de  $\text{Ca(OH)}_2$  (85), con el fin de obtener rendimientos razonables de los reactivos, asegurando el mantenimiento de un medio alcalino apropiado en todo momento, ya que si el pH del medio reaccionante se hace ácido resulta prácticamente imposible llevar a cabo la copulación en cuestión.

Como quiera que los reactivos en cuestión, aparte de hallarse impurificados por reactivos en exceso y productos de degradación resultantes de la síntesis, son poco solubles en agua, la purificación de los mismos se lleva a cabo mediante ciclos repetidos de disolución de los reactivos en medios alcalinos, ( $\text{CO}_3\text{Na}_2$  o  $\text{NaOH}$ ), reprecipitando a partir de dichas disoluciones los "arsenazos" mediante acidulación apropiada con  $\text{ClH}$  que crea un medio de pequeña solubilidad para los reactivos objeto de la síntesis, en el cual las diversas impurezas que los acompañan resultan mucho más solubles. De esta forma, después de llevar a cabo 2 - 3 ciclos de precipitación-redisolución de estas características, se consigue obtener unos productos que muestran en general una pureza satisfactoria. Con el fin de eliminar el exceso de  $\text{NO}_2\text{H}$  procedente del proceso de diazotación, realizado mediante la adición de solución 5M de  $\text{NO}_2\text{Na}$ , ya que este ácido puede oxidar en algún grado al reactivo a sintetizar, se recurrió al empleo de ácido sulfámico, a pesar de que el mismo puede actuar como catalizador de degradación térmica en el proceso de desecación final del preparado obtenido, de acuerdo con las observaciones a este respecto realizadas por diversos autores y por PEREZ-BUSTAMANTE (1,82).

en 6 ml. de ClH concentrado, diluyendo con agua hasta 50 ml. El proceso de diazotación se llevó a cabo por adición lenta, agitando continuamente, de 6 ml. de  $\text{NO}_2\text{Na}$  5 M, manteniendo en todo momento enfriada la vasija de reacción a  $3 - 5^\circ\text{C}$ , por introducción de la misma en un recipiente mayor lleno de hielo. Se añadieron, al concluir el proceso, pequeñas cantidades de  $\text{SO}_3\text{NH}_2$  sólido para eliminar el exceso de nitrito y posible ácido nitroso formado y a continuación se añadió sobre el producto de reacción una papilla enfriada igualmente a  $3 - 5^\circ\text{C}$ , constituida por 15 g. de ácido cromotrópico "Fluka" y 20 g de CaO, suspendidos ambos productos en 150 ml. de agua.

Concluida la reacción se añadieron sobre la sal de diazonio obtenida 125 ml de ClH concentrado, se calentó hasta llegar a la ebullición y se dejó reposar el conjunto durante 24 horas en una cámara frigorífica a  $4^\circ\text{C}$ . Se filtró entonces a vacío la suspensión obtenida (poro No. 4), realizando sobre el filtro un lavado del voluminoso producto obtenido con ClH 1 : 10, descartando los líquidos de filtración y lavado.

El abundante residuo que quedaba sobre el filtro se disolvió haciendo pasar a su través 100 ml de NaOH al 20% y el líquido de filtración así obtenido se trató con 135 ml. de ClH concentrado, se calentó entonces hasta ebullición y se dejó reposar la suspensión resultante durante 24 hrs en cámara frigorífica a  $4^\circ\text{C}$ . Se filtró entonces, nuevamente (poro No. 4) obteniéndose un abundante residuo, muy gelatinoso y que mostró buena filtrabilidad, que mostró un aspecto filamentosos, de color pardo-dorado. El filtrado resultante, de color rojizo claro y de gran transparencia, fué descartado.

El residuo de filtración se disolvió entonces sobre el propio filtro con 100 ml de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  al 20 %, obteniéndose un filtrado de intenso color rojo-violeta sobre el que se añadieron 150 ml de ClH concentrado, agitando continuamente. Se hirvió entonces la suspensión y se dejó reposar nuevamente 48 hrs. en cámara a  $4^\circ\text{C}$ . La suspensión resultante se filtró nuevamente (poro N° 4), se lavó sobre el

durante 24 horas a 100 °C y durante otras 24 horas a 120 °C.

Se obtuvieron 6,12 g. de residuo seco, que se utilizó sin más tratamiento, sistemáticamente en todas las investigaciones que se describen en esta memoria.

### 1.2.- Síntesis del o-p-arsenazo III

Se llevaron a cabo dos síntesis de este producto, siguiendo una metodología similar, de las que solamente describiremos una de ellas. Como modificación esencial en este proceso, comparativamente a lo expuesto para la síntesis del "paladiazó I", se extremó el proceso de purificación del producto, habida cuenta de que, aparte de impurificaciones producidas por reactivos en exceso y productos de degradación en el proceso de diazotación, se puede contar en este caso con más tipo de impurezas, derivadas de la posible formación de algunas cantidades de arsenazo I, paladiazó II, arsenazo III y paladiazó III, mientras que en la síntesis del Paladiazó I, descrita en el punto anterior, sólo es de temer la posible formación como impureza del paladiazó III.

Se disolvieron 5 g. de ácido o-arsanílico y 5 g. de ácido p-arsanílico "Fluka" en unos 50 ml de agua a 4 °C, añadiendo lentamente sobre la disolución 9 ml. de solución 5M de  $\text{NO}_2\text{Na}$  y pequeñas cantidades de ácido sufámico sólido, con el fin de eliminar el posible exceso de nitrito y de ácido nitroso. La sal de diazonio, así obtenida, se vertió lentamente y con constante agitación sobre una suspensión, mantenida a 4 °C, de 8 g. de ácido cromotrópico "Fluka" y 15 g de  $\text{CaO}$  suspendidos en 100ml de agua. Concluida esta operación y después de mantener en agitación la mezcla durante media hora se añadieron sobre la suspensión obtenida 500ml de agua y 125 de  $\text{ClH}$  concentrado, se calentó la mezcla a unos 80 °C, se mantuvo en agitación durante una hora y se dejó reposar una noche en la cámara a 4 °C. Se filtró a continuación (poro No. 3) a vacío obser

Llegado este punto se realizaron diversos ensayos previos, tanto sobre el residuo de filtración, como sobre los líquidos de filtración con el fin de establecer la marcha a seguir. Para ello se realizaron ensayos con solución de Th(IV) en medio ácido, reacciones de protonización mediante  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y a partir de los resultados observados y de la reaccionabilidad por separado y otras propiedades de los reactivos arsenazo I, paladiazó I arsenazo III y paladiazó III se llegó a las siguientes conclusiones :

a) A diferencia de los demás "arsenazos" considerados, el presunto "o-p-arsenazo III" se muestra muy soluble en el medio ClH empleado para precipitarlo, lo que evidentemente no se ha logrado, a juzgar por el ligero residuo sólido obtenido y por el intenso color mostrado por el filtrado, indicativo de que la mayor parte del producto sintetizado ha debido quedar en disolución.

b) El ligero residuo sólido obtenido en la filtración debe estar constituido, fundamentalmente por diversos "arsenazos", distintos del que interesa sintetizar(o-p-arsenazo III) que probablemente debe predominar disuelto en el líquido de filtrado.

Se descartó, en consecuencia el residuo de filtración añadiendo 200g. de ClNa al filtrado obtenido, con el fin de intentar forzar la precipitación del o-p-arsenazo III. Se agitó la solución durante varias horas y se dejó en reposo en la cámara, a 4 °C, durante una noche.

Dicha solución se filtró entonces a través de un embudo poroso de vidrio sintetizado (40mm diámetro; poro No. 3) obteniéndose un residuo abundante, de color granate, que mostró excelentes características de filtrabilidad. Se descartó el líquido de filtración y se disolvió el residuo sobre el propio filtro empleando 200 ml de NaOH al 5 % y caliente. La solución obtenida se trató con 45 ml. de ClH concentrado, se agitó durante una hora y se dejó reposar

seguidamente (poro N° 3) y descartando el filtrado. El residuo obtenido se disolvió sobre el filtro mediante el empleo de 250 ml de solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  al 5 %, hirviendo, añadiendo seguidamente 45 ml. de  $\text{ClH}$  concentrado al filtrado obtenido, que se dejó entonces reposar durante 20 horas, a 4 ° C. Se filtró nuevamente la suspensión obtenida (poro No. 3), se descartó el residuo de filtración y se añadieron al filtrado 40 g. de  $\text{ClNa}$ , dejándolo entonces reposar en la cámara durante una noche a 4 ° C. Se filtró, finalmente la suspensión obtenida, descartando el filtrado y el sólido retenido se desecó 36 horas a 100°C, obteniéndose 5,61 g. de producto seco.

Se llevó a cabo una segunda síntesis de este reactivo, operando de modo enteramente análogo y partiendo de las mismas cantidades iniciales de productos de reacción. El rendimiento de producto seco obtenido fué considerablemente mayor (9,91g. de "o-p-arsenazo III), si bien los distintos ensayos realizados (test con  $\text{Th}$  (IV); protonización con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado; espectros de absorción visible e infrarojos) parecen indicar que el primer producto obtenido es de mayor pureza que el segundo. Observaciones similares se han podido realizar a lo largo de toda la fase de investigación realizada, que informa la presente memoria, en relación con la diferente pureza mostrada por ambos preparados, según se indicará en los lugares oportunos.

En cualquier caso, debido a la falta de datos analíticos suficientes y de antecedentes bibliográficos, así como a la inseguridad que plantean las observaciones realizadas en el proceso de síntesis (anómala y elevada solubilidad en medios clorhídricos; problemática naturaleza de los diferentes residuos de filtración descartados; escasa reaccionabilidad analítica que se diferencia marcadamente de la correspondiente a los 4 "arsenazos" restantes empleados, etc.), no dejan de plantearse serias dudas acerca de la composición real y, en su caso, pureza química de estos dos preparados de "o-p-arsenazo III" obtenidos, que en to

do por los otros cuatro reactivos arsenazos considerados. Precisamente, en base a estas consideraciones en el apartado III.A.2.8. de esta memoria se detalla un extenso estudio experimental realizado con miras a la identificación separación y valoración de los diversos preparados de "arsenazo" utilizados, de cuya consideración se desprende la gran dificultad que preseta el esclarecimiento inequívoco de dichas cuestiones, que solamente ha sido posible resolver satisfactoriamente en casos muy concretos y sencillos.

### 1.3.- Espectros de absorción visible y ultravioletas de los reactivos sintetizados.

Por ser ya bien conocidos los espectros de absorción de los reactivos arsenazo I y III, y paladiazo III, tanto como consecuencia de anteriores investigaciones realizadas por nosotros, como por un gran número de autores, referidos ampliamente en la bibliografía de nuestras propias publicaciones, en esta fase experimental, solamente se ha prestado especial atención a los reactivos paladiazo I, sobre el que solamente hemos hallado referencias bibliográficas (86,87) y o-p-arsenazo III, sobre el cual solamente hemos podido hallar una sola referencia bibliográfica.(88), inaccesible para su consulta.

Los correspondientes espectros de absorción de los dos reactivos referidos en último término (paladiazo I; o-p-arsenazo III que se incluyen en la Fig 6 , han sido registrado utilizando un tampón complejante propuesto por Budensinsky (89), con el fin de complejar eventuales impurezas metálicas, susceptibles de reaccionar con los reactivos orgánicos sometidos a estudio, cuya presencia -en ausencia de agentes complejantes- podría traducirse en el falseamiento de los espectros de absorción de dichos reactivos.

Se han registrado los espectros visibles y ultravioletas de estos reactivos a dos valores de pH ampliamente diferentes y apropiados mediante la adición conveniente de ácido nítrico sobre el tampón-madre descrito por Budensinsky, basado en el empleo de una disolución de ácido



TABLA I.

Características espectrales más significativas de los reactivos Paladiazos I y o-p-Arsenazo III

Reactivo	Concentración $C_L$ (moles. $l^{-1}$ )	$\lambda_1$	$\epsilon_1 \times 10^4$	$\lambda_2$	$\epsilon_2 \times 10^4$	$\lambda_3$	$\epsilon_3 \times 10^4$	$\lambda_4$	$\epsilon_4 \times 10^4$
Paladiazos I (pH=6,4)	$3,6 \cdot 10^{-5}$	302	1,65	370	0,93	505	3,06	630	0,28
Paladiazos I (pH=11,7)	$3,6 \cdot 10^{-5}$	308	1,72	---	---	520	2,00	---	---
o-p-arsenazo III (pH=6,4)	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$305 \pm 5$	1,58	375	0,92	525	2,46	630	0,50
o-p-arsenazo III (pH=11,7)	$2,6 \cdot 10^{-5}$	308	1,75	---	---	530	1,96	---	---

NOTA: Las longitudes de onda se expresan en unidades de m o nm, mientras que los coeficientes de extinción molar se expresan en  $cm^2 \cdot mmol^{-1}$ .

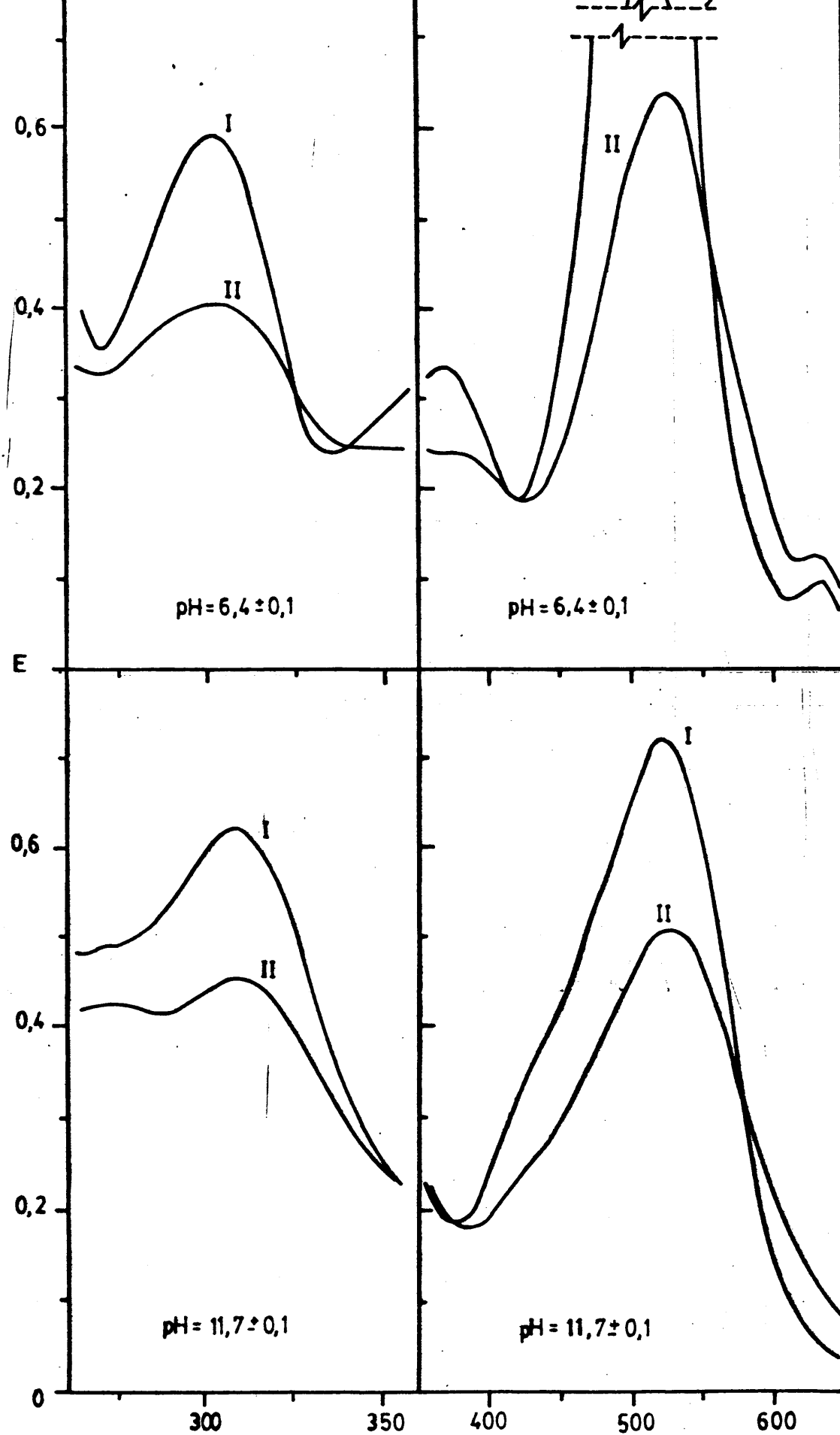


Fig 6

$\lambda$  (nm)

Del examen de esta tabla se infieren los siguientes hechos:

a) La mayor diferencia la muestran estos reactivos en la región espectral visible de 500-530nm. exhibiendo el monoazocompuesto una banda de absorción más desplazada hacia el ultravioleta, como es habitual en el comportamiento correlativo de los monoazo y bisazofenílarsonoderivados del ácido cromotrópico.

b) En medio fuertemente alcalino, se observa la desaparición de los máximos de absorción localizados en medios más ácidos en el ultravioleta próximo (370-375 nm.) así como del segundo y débil máximo de absorción, que ambos reactivos muestran igualmente en medios aproximadamente neutros hacia las 630 nm.

Con respecto a este máximo secundario que aparecen en la región espectral visible hacia las 630 nm. hay que decir, en general, que su origen no está aún suficientemente claro, aunque su aparición se atribuye generalmente al establecimiento de determinados equilibrios de tipo quinon-hidrazónico, o incluso a la presencia como impureza en el producto principal de estereoisómeros del reactivo en cuestión, que hemos visto (190,91) que pueden originarse en ciertas condiciones con relativa facilidad a partir del producto principal por la acción fototrópica de la radiación visible.

Sin embargo, comparativamente con lo que se observa generalmente en este tipo de reactivos, los espectros visibles a pH 6,4 del paladiazó I y del o-p-arsenazo III, muestran dos interesantes anomalías.

1) Los monoarsenazos de este tipo, tales como el arsenazo I, no suelen mostrar la aparición de dicha banda secundaria ( $\sim 630\text{nm.}$ ) en la región espectral visible, por las razones aducidas a este respecto en (83). Podría concluirse, en consecuencia, que el producto "paladiazó I"

que puede ser responsable de la aparición de la referida banda secundaria de absorción a 630 nm. Otra hipótesis viable la constituye la consideración de la posibilidad de que los monoarsenazos sustituidos en posición p-fenil con respecto al grupo azo, exhiban desplazamientos tautométricos de sus equilibrios quinonhidrazónicos de características sustancialmente diferentes a las propias de los monoarsenazos o-sustituídos.

2) Con excepción del arsenazo III, que normalmente (83) no muestra más que un máximo de absorción principal en la región visible -aunque por sensibilización fototrópica hemos comprobado que pueden producirse en determinadas condiciones modificaciones drásticas de su espectro (1, 90, 91)- la inmensa mayoría de los bisazoarsenazos suelen mostrar una acusada banda de absorción secundaria hacia las 630 nm., cuyo coeficiente de extinción molar máximo suele ser del orden de la mitad del valor mostrado por dicho coeficiente correspondiente al máximo de absorción principal que se sitúa a 525 nm., mientras que el valor de su coeficiente de extinción molar a 630nm. es considerablemente inferior a la mitad del valor correspondiente para dicho coeficiente a 525 nm. Al contrario de lo referido en relación con el comentario realizado mas arriba para el reactivo paladiazó I, en el caso del o-p-arsenazo III podría sospecharse la posibilidad de que el producto sintetizado (que no ha sido sometido a ningún proceso especial de purificación) se hallase contaminado en proporción apreciable por algún monoarsenazo, presumiblemente paladiazó I.

Sin embargo, al margen de estas hipótesis referentes a la pureza de los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazo III, los resultados antes comentados sobre la reactividad química de ambos reactivos, parecen indicar concluyentemente que en ambos casos se trata de reactivos distintos, pues sus propiedades se diferencian en bastantes casos (reacciones a la gota) suficientemente, tanto entre sí, como con respecto a los otros cuatro reactivos investigados. Por estas razones, y en tanto no se dispon

c) El paso de medio neutro a medio alcalino se traduce, además, para ambos reactivos en la aparición de un ligero efecto batacrómico, mas acentuado en el caso del paladiazó I, observable a simple vista por una ligera variación de la tonalidad del color, que pasa de rojizo (medios ácido-neutros) a violáceo (medios alcalinos). Estos ligeros efectos batacrómicos son acompañados por efectos hipocrómicos muy importantes (Fig. 6). Dichos efectos se deben a la valoración de varios protones en cada reactivo, que al originar así diferentes estructuras moleculares (desplazamiento de equilibrios quinonhidrazónicos) da lugar a efectos ópticos diferentes. Al igual que se observa en la mayoría de los casos, el desplazamiento batocrómico del máximo principal situado en la región espectral visible, resulta considerablemente más acusado para el monoazoderivado (paladiazó I:  $\Delta\lambda \sim 15$  nm.) que para el bisazoderivado (o-p-arsenazo III:  $\Delta\lambda \sim 5$  nm.).

En resumen, puede decirse, que desde el punto de vista espectrofotométrico, ambos reactivos se ajustan en sus propiedades al comportamiento generalmente observado para las diferentes estructuras derivadas de los ácidos arsonofenilazo y diazo-cromotrópico.

Como es sabido, la información acerca de las diferencias en las propiedades químicas, espectrofotométricas y estructurales que pueden obtenerse en el estudio de estos reactivos en las regiones espectrales visible y ultravioleta es muy limitada (pocas bandas de gran anchura, de difícil interpretación teórica).

#### 1.4.- Pureza de los reactivos utilizados .

El establecimiento inequívoco de la pureza de los reactivos orgánicos constituye una cuestión de máximo interés, a la que se viene prestando una atención creciente (92), si bien la satisfactoria resolución de este cometido

líticos apropiados.

Los criterios clásicos de análisis, basados en la realización de análisis elemental, puntos de fusión y de poder rotatorio, fundamentalmente, distan mucho de aportar la última solución al problema.

Actualmente se intenta caracterizar inequívocamente la "individualidad" y la "pureza" de los reactivos orgánicos recurriendo al empleo de métodos físicos de análisis de gran selectividad y sensibilidad analítica del tipo de "huellas digitales" es decir basados en la detección y en la evaluación cuantitativa de las "propiedades analíticas" más individuales o características de las especies a analizar. Como métodos más importantes de este tipo se pueden citar los siguientes: espectrografía de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, cromatografía de gases y técnicas ionoforéticas (cromatografía del papel y en capa fina, electroforesis, exclusión iónica y tamices moleculares).

Por lo que se refiere a los reactivos utilizados para la realización de las investigaciones que aquí se describen, su grado de pureza ha sido variable y, en muchos casos, desconocido. El tipo de impurificaciones de estos reactivos se deriva fundamentalmente de la presencia en los mismos de productos de degradación producidos en la diazotación, productos de degradación térmica (82) producidos en los procesos de desecación, proporciones variables de componentes en exceso de los productos reaccionantes utilizados en las síntesis, mezclas de proporciones variables de isómeros estructurales y de mono- o bisazoderivados, etc. El problema de la pureza en reactivos del tipo "arsenazo" no está aún resuelto definitivamente, si bien en los último años se ha avanzado considerablemente en la cuestión (12,93).

Sobre estas cuestiones viene trabajando también PEREZ-BUSTAMENTE desde hace varios años (1,8,79-82), si bien debido a la complejidad intrínseca del problema, a la necesidad de correlacionar numerosos datos obtenidos por distintas técnicas, larga duración de las investigaciones, etc., no ha resultado posi-

Dichos estudios, tienen por objeto identificar los diversos componentes que puede contener como impurezas ca da tipo de reactivo ensayado, con el fin de poder interpretar con mas seguridad los resultados de los estudios de formación con complejos metálicos, así como establecer con una mayor garantía los factores volumétricos de las soluciones de reactivos utilizadas (problemas de titulación de los mismos).

Como es natural, el problema no es sencillo de resolver con rapidez, dado que, por una parte, todos los reactivos se hallan mas o menos impurificados por componentes extraños presentes en proporciones variables; por otra parte, el primer problema a resolver lo constituye la separación de componentes, para continuar con la identificación de los mismos.

Como técnicas de separación se están utilizando las siguientes:

- cromatografía de papel (técnica ascendente)
- cromatografía en capa fina
- electroforesis
- separación por exclusión iónica usando tamices moleculares de tipo gel (Sephadex)

El estudio de cromatografía de papel (Whatman No.1), que está practicamente concluido (si bien se requiere esperar a la obtención de los resultados finales de las demás técnicas, con el fin de ordenar y sistematizar debidamente los estudios realizados), se ha llevado a cabo ensayando separaciones en medios de naturaleza muy diversa combinando como ingredientes: agua, alcoholes, piridina, benceno, éteres, amoniaco, etc. Los resultados obtenidos indican claramente la presencia de impurezas en practicamente todos los reactivos orgánicos utilizados en esta y anteriores investigaciones (mono- y bisazoarsonoderivados del ácido cromotrópico). Las conclusiones obtenidas han servido de base para orientar la realización de ensayos de electroforesis. Esta técnica, realizada a potenciales bajos (75-200 v) y con intensidades comprendidas entre 2-20 mA ha suministrado hasta ahora excelentes resultados sobre tiras de papel de filtro

de probar un gran número de medios. Según los casos se han separado de uno a seis componentes de impurezas en diversos de los numerosos reactivos ensayados, tanto de síntesis propia, como de tipo comercial. (8).

Los satisfactorios resultados conseguidos en la separación de componentes mediante las técnicas de electroforesis han servido como base para orientar la separación de cantidades apreciables de los diversos componentes presentes en cada tipo de reactivo recurriendo al empleo de támices moleculares de gel.

Como tamices moleculares se han ensayado diversos grados (G-10; G-25; G-50; G-75) de "Sephadex", dispuesto en columnas de 25 mm. de diámetro y 50 cm. de longitud, utilizando agua y diversos medios ácidos o alcalinos diluidos en calidad de eluyentes. Hasta el presente, los resultados mas satisfactorios se están obteniendo con el "Sephadex" G-25 utilizando una solución de tampón acético-acetado en calidad de eluyente (pH= 5). Las numerosas fracciones que se están obteniendo a partir de diversos "arsenazos" se están evaporando a vacío ("rotavapor") para obtener unos miligramos de cada componente e intentar llevar a cabo su identificación recurriendo al empleo de la espectroscopia infrarroja (técnicas de pastillado con BrK y de dispersión en aceite de Nujol). Los espectros correspondientes se registrarán en un futuro inmediato, una vez se disponga de cantidades apropiadas de productos sólidos aislados de las correspondientes fracciones.

Hasta el momento se han registrado numerosos espectros de I.R. de los diversos reactivos de partida, en algunos casos muy impurificados. Sin embargo, dado el gran número de bandas que los mismos muestran, unido a la presencia conjunta de impurezas de tipo y en proporciones aún no especificadas, dichos espectros no podrán ser debidamente interpretados hasta el momento en que se disponga de los espectros de las diversas sustancias "puras" (separaciones



interpretación de los complejos espectros de los reactivos impurificados.

Finalmente, una vez aislados los referidos componentes "puros" se llevará a cabo un control adicional de pureza recurriendo al empleo de la técnica de cromatografía en capa fina, técnica que aún no se ha puesto en funcionamiento en relación con estos estudios.

Se espera que, una vez dilucidadas estas cuestiones resultará posible realizar otro tipo de estudios programados en relación con la cuestión relacionada con los criterios de titulación de las disoluciones acuosas de arsenazo III, acerca de la cual ya se posee una abundante información de tipo experimental, que no puede ser debidamente interpretada en tanto no se aclaren suficientemente los puntos anteriormente expuestos.

Hasta el momento, los diversos métodos de titulación de soluciones acuosas de arsenazo III ensayados han sido los siguientes:

- valoración espectrofotométrica directa e indirecta del reactivo con soluciones de  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  en medios acuosos y acuoso-orgánicos. (91)
- protonización en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado (94)
- valoración potenciométrica-alcalimétrica (12)
- análisis elemental de N y As (79,80)
- cambio iónico sobre resinas catiónicas en forma hidrógeno (1,95)
- métodos espectrofotométricos especiales (12, 94, 96-99)

Hay que indicar, sin embargo, que los resultados analíticos obtenidos hasta ahora difieren bastante entre sí, según la técnica analítica empleada, no resultando posible aún establecer un criterio inequívoco de titulación de estos reactivos. Dichas inconsistencias se derivan, en opinión propia, de modo fundamental de la presencia de impure

res, sin que hasta el presente se haya conseguido llegar  
a conclusiones claramente definitivas.

Con objeto de poder estudiar la reaccionabilidad de los diversos reactivos mono- y bis-azoderivados del ácido cromotrópico, elegidos para realizar esta memoria, con distintos cationes metálicos, se efectuó un estudio cualitativo previo siguiendo la técnica de las reacciones a la gota descrita en el apartado II.3.1.

Para este estudio preliminar se eligieron los reactivos: Torona I, Arsenazo I y p-Arsenazo I (Paladiazó I), entre los mono-azo compuestos y Arsenazo III, p-Arsenazo III (Paladiazó III) y o-p-Arsenazo III entre los bis-azo; el medio en que se verificó la relación en todos los casos fue en Hexametilentetramina 2,5 M ( $\text{pH} = 8,0 \pm 1,0$ ), y el orden de adición seguido fue el descrito en el apartado correspondiente a la técnica empleada, es decir, primero se adicionó el medio tamponante, después el reactivo y por último el catión a estudiar, observándose en todos los casos los fenómenos que tenían lugar al añadir la disolución de catión

A continuación se describirán brevemente los resultados obtenidos, que se hallan resumidos en la tabla II.

#### 2.1.1.- Reactivo Torona

Todos los ensayos realizados se efectuaron en placa de gotas, trabajando en todo momento en exceso de metal. La concentración inicial de reactivo fué de 0,05 % -  
( $9,40 \cdot 10^{-4}$  M)

#### BERILIO(II)

Para la concentración de Be(II) de  $10^{-2}$  M se origina la precipitación del hidróxido correspondiente, el cual deja de formarse al diluir diez veces la disolución de metal; en ambos casos se observa un cambio de color con respecto al reactivo. El color del sistema que se origina es

### Magnesio (II)

No existe reacción apreciable para una concentración inicial de Mg (II) de  $10^{-2}$  M.

### Calcio (II)

La relación que se produce es muy poco contrastada. Obteniéndose un complejo de color naranja para una concentración de Ca(II) de  $10^{-2}$  M.

### Lantano (III)

Para una concentración inicial de La (III) de  $10^{-2}$  M se forma un complejo amarillo, que se diferencia muy poco del color propio del reactivo Torona en este medio.

### Uranio (VI)

La disolución de uranio empleada fué de 1 mg/ml. El complejo obtenido es de color amarillo- anaranjado que se diferencia poco del "blanco".

### Zirconio (IV)

Para una concentración inicial de catión de  $10^{-2}$  M; se observa la aparición de un abundante precipitado del color del reactivo; diluyendo el catión a la décima parte ya no se observa precipitación, ni existe tampoco cambio de color debido a la formación del complejo. El precipitado que se forma se debe posiblemente al  $Zr(OH)_4$  que adsorbe sobre su superficie al reactivo.

### Manganeso (II)

Para una concentración inicial de Mn(II) de 2,4 mg/ml se forma un complejo de color amarillo-verdoso, bastante semejante al color propio del reactivo, siendo por lo

### Cobalto (II)

Reacción con un cambio de color muy poco perceptible, incluso para una concentración de catión de  $10^{-2}$  M; el color del complejo formado es amarillo siendo bastante semejante al del reactivo en el medio en que se está trabajando.

### Niquel (II)

Se desarrolla un color amarillo-verdoso bastante semejante al color propio del reactivo, por lo que no se considera la reacción como positiva. La concentración inicial de Ni(II) fue de  $10^{-2}$  M.

### Paladio (II)

Se obtiene un complejo de color rosa-anaranjado. La reacción es muy poco contrastada y de cinética algo lenta. La concentración inicial de Pd(II) empleada es 1,17 mg/ml.

### Cobre (II)

Complejo bastante semejante al obtenido en los casos anteriores. La reacción resulta ser muy poco contrastada. La concentración inicial de Cu(II) es de  $10^{-2}$  M.

### Zinc (II)

Se partió de una concentración de Zn (II)  $10^{-2}$  M, observándose la formación de complejo de color amarillo. La reacción no resulta buena por su falta de contraste.

### Cadmio (II)

Para una concentración inicial de Cd(II) de  $10^{-2}$  M no hay reacción apreciable alguna.

lor del reactivo, a una concentración diez veces menor en metal ya no se observa precipitado alguno, ni tampoco un cambio de color apreciable.

### Talio (I)

Se aprecia para una concentración inicial de Tl (I) de  $10^{-2}$  M, un tono algo más fuerte que el del propio reactivo, pero la reacción es muy poco perceptible y por lo tanto no se la considera positiva.

### 2.1.2.- Reactivo Arsenazo I

El estudio cualitativo previo de este reactivo con diversos cationes se realizó en exceso de catión, utilizando una solución de reactivo de  $10^{-3}$  M; las concentraciones iniciales de catión fueron de  $10^{-2}$  M, excepto en aquellos casos que se especifiquen en la descriptiva de cada una de las reacciones.

### Berilio (II)

Para una concentración inicial de catión de  $10^{-2}$  M se forma un complejo de color azul-violeta muy intenso, apareciendo un precipitado del mismo color; este precipitado posiblemente del  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , deja de formarse al diluir diez veces la disolución de catión.

A medida que va disminuyendo la concentración en complejo el color del mismo se hace mas rosáceo, disminuyendo por lo tanto el contraste.

El complejo formado es poco estable, apreciándose su formación en el momento de adicionar la disolución de catión, pero el color del mismo se va debilitando poco a poco en los minutos siguientes.

### Magnesio (II)

El color del complejo es violeta intenso. La reac-

color del mismo se hace más semejante al reactivo

### Calcio (II)

El complejo originado es violeta-rojizo, pero pierde mucho contraste con la dilución.

### Lantano (III)

El color del sistema formadoes azul añil, muy contrastado con respecto al blanco, al diluir pasa a violeta-ro-sáceo, con lo que disminuye notablemente el contraste.

### Uranio (VI)

A partir de una concentración inicial de U(VI) de 0,1 mg/ml se forma un complejo de color azul fuerte, muy contrastado; este complejo pasa a violeta a medida que disminuye la concentración de catión, perdiendo por lo tanto contraste.

### Manganeso (II)

El complejo que se forma es de color violeta, siendo la reacción muy poco contrastada.

### Cobalto (II)

El complejo que forma este catión con el Arsenazo I es de color marrón-rojizo. La reacción es muy poco contrastada y sensible.

### Niquel (II)

La concentración inicial de Ni(II) es de 1.96 mg/ml. Para dicha concentración se forma un complejo de color violeta; observándose que para concentraciones diluidas del catión del orden de  $1,96 \cdot 10^{-2}$  mg/ml, el complejo se hace muy inestable, desapareciendo casi instantáneamente después de haberse formado.

(conc. 1,17 mg/ml) resulta ser muy poco contrastada y de cinética algo lenta. El complejo que se forma es de color rojo-marrón, que pasa a violáceo al diluir.

#### Cobre (II).

El complejo formado es de color violeta, siendo la concentración inicial de metal 2,42 mg/ml. La reacción no es muy contrastada.

#### Zirconio (IV)

Se forma un complejo de color azul morado con precipitado del mismo color; al diluir diez veces la disolución de catión ( $10^{-3}$  M) ya no se origina precipitación.

#### Zinc (II)

La reacción es poco contrastada siendo el color del sistema formado violeta rosáceo.

#### Cadmio (II)

La reacción resultante es poco contrastada siendo los cambios de color poco sensibles. El complejo que se forma es de color rojo vino.

#### Aluminio (III)

Inicialmente se forma un abundante precipitado de color violeta oscuro, debido posiblemente a la formación de una laca de adsorción, este precipitado ya no se origina para una concentración en catión de  $10^{-3}$  M, apareciendo en su lugar un complejo soluble de color violeta claro. La reacción es poco contrastada.

#### Talio (I)

No se aprecia reacción positiva alguna.



se realizó trabajando en exceso de catión, utilizando una solución de reactivo de 0,5 mg/ml ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  M) Las disoluciones de los distintos cationes empleadas son de una concentración de  $10^{-2}$  M, salvo algunas excepciones, que se indicarán en la descriptiva de la reacción correspondiente.

#### Berilio (II)

La reacción resultante es de cinética algo lenta y poco contrastada. El complejo formado es de color violeta claro.

#### Magnesio (II)

El complejo que se forma es de color violeta; siendo solo contrastada para altas concentraciones de catión.

#### Calcio (II)

La reacción resultante es poco contrastada. El color del sistema que se forma es violeta y está dentro de la gama de color del propio reactivo.

#### Lantano (III)

Se forma un complejo de color azul-violeta con precipitado de igual color, que deja de formarse a partir de una disolución de La(III) de  $10^{-3}$  M.

#### Uranio (VI).

Para una concentración de Uranio de 0,1 mg/ml se forma un complejo de color violeta; para mayores diluciones del catión ya no se observa visualmente reacción alguna. La reacción resultante es poco contrastada.

la disolución de catión deja de formarse dicho precipitado, no existiendo entonces diferencia alguna entre el blanco y la muestra. El sólido formado se debe al hidróxido de zirconio que adsorbe sobre su superficie las moléculas del reactivo originando una laca de adsorción.

#### Manganeso (II)

Se aprecia la formación de un complejo de color violeta oscuro que se va clarificando con la dilución, disminuyendo por lo tanto el contraste de la reacción.

#### Cobalto (II)

La reacción es altamente contrastada a altas concentraciones, este contraste disminuye notablemente al diluir las soluciones de los reactivos, debido al cambio de color que experimenta el complejo de azul añil a violeta.

#### Niquel (II)

El complejo formado es de color violeta oscuro. La reacción resultante es de un contraste no muy fuerte.

#### Paladio (II)

Se parte de una disolución de Pd (II) de 1,17 mg/ml.

La reacción obtenida es poco contrastada y de cinética algo lenta, apreciándose la formación del complejo unos minutos después de adicionar la gota de la disolución de catión.

El complejo que se forma es de color violeta.

#### Cobre (II)

Para una concentración inicial de metal de 2,42 mg/ml se aprecia la formación de un complejo de color violeta, junto con un precipitado del mismo color.

### Cadmio (II)

El sistema que se forma es de color violeta-rosáceo. La reacción resultante muestra un cambio de color muy poco apreciable.

### Aluminio (III)

El complejo que forma este reactivo con una disolución del ión de concentración  $10^{-2}$  M es de color violeta, apareciendo un precipitado del mismo color, que desaparece al diluir el metal, debido a que deja de formarse el hidróxido correspondiente. La reacción es poco contrastada.

### Talio (I)

No existe reacción apreciable.

#### A.2.1.4.- Reactivo p-arsenazo III (Paladiazó III)

Los ensayos se efectuaron en un exceso abundante de catión. La concentración de reactivo empleada fue del orden de 0,5 mg/ml. ( $6,4 \cdot 10^{-4}$  M.)

### Berilio (II)

La reacción es completamente semejante a la que expondrá en el caso del aluminio, es decir, inicialmente se forma un precipitado de hidrólisis y a medida que disminuye la concentración del catión se origina un complejo soluble de color azul claro. La reacción no es buena cualitativamente.

### Magnesio (II)

El ión Mg(II) forma un complejo de color azul intenso con este reactivo; la reacción resulta ser muy contrastada.

#### Calcio (II)

La reacción a este pH resulta ser muy contrastada formándose un complejo de color azul intenso (4,100)

#### Lantano (III)

Este catión forma con el reactivo un precipitado azul para concentraciones altas en metal; a medida que la concentración disminuye deja de formarse el precipitado y en su lugar se origina un complejo del mismo color. La reacción es bastante contrastada.

#### Uranio (VI)

Se forma un complejo de color azul para una concentración de metal de 0,1 mg/ml; pero si se diluye ligeramente la disolución del catión ya no se observa reacción positiva alguna; siendo por lo tanto la reacción resultante muy poco sensible.

#### Zirconio (IV)

El paladiazó III produce un abundante precipitado con este catión del mismo color del reactivo; al diluir el catión convenientemente ya no se origina ningún tipo de reacción apreciable. Posiblemente el precipitado observado se deba a la formación de una laca de adsorción originada a expensas del precipitado de hidrólisis correspondiente.

#### Manganeso (II)

Se forma un complejo de color azul con precipitado de hidrólisis de igual color, para altas concentraciones en catión ( $10^{-2}$  M), desapareciendo el mismo a medida que va disminuyendo la concentración de dicho ión.

#### Cobalto (II)

La reacción que resulta es de gran contraste. Se forma un complejo de color azul turquesa, observándose la

### Niquel (II)

Para altas concentraciones de Ni(II) ( $10^{-2}$  M) se forma un abundante precipitado de hidrólisis de color azul oscuro, debido a la adsorción del complejo formado; si se diluye el catión convenientemente ya no se observa precipitado y sí, en cambio, un complejo soluble. La reacción es bastante contrastada. (101)

### Paladio (II)

La reacción que existe entre este catión y el reactivo Paladiazó III es de cinética algo lenta, tal como ya se ha mencionado al describir las reacciones de este catión con otros azo-derivados del ácido cromotrópico. Inicialmente (conc. Pd(II) 1,17 mg/ml) se forma un precipitado de hidrólisis de color azul, el cual deja de formarse para una concentración diez veces menor en metal, apareciendo en su lugar un complejo soluble del mismo color que el precipitado. La reacción es bastante contrastada (2,13, 27, 28).

### Cobre (II)

La reacción resultante entre este catión y el Paladiazó III es bastante contrastada; para concentraciones altas de catión (2,4 - 0,24 mg/ml) se origina un abundante precipitado de hidrólisis de color azul oscuro; a medida que la concentración en catión disminuye ya no se observa precipitación y sí un complejo soluble de color azul. Para concentraciones muy bajas en metal parece ser que el complejo es poco estable, dejándose de percibir el color azul a los pocos segundos después de adicionar la disolución de catión (4,102).

### Zinc (II)

Para una concentración de Zn(II)  $10^{-2}$  M se forma un precipitado abundante de hidrólisis de color azul, por originarse una laca de adsorción; dicho precipitado deja de formarse al diluir a la décima parte la disolución an-

### Cadmio (II)

La reacción resultante entre el Cd (II) y el Paladiazó III es semejante a la que se obtiene con el Zn, que se describe en el apartado anterior.

### Aluminio (III)

Para una concentración del orden de  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  M en aluminio se origina un precipitado abundante del color del reactivo por formación de una laca de adsorción; al diluir el catión y el reactivo convenientemente va desapareciendo dicho precipitado, observándose la aparición de un complejo soluble de color azul claro. La reacción es poco contrastada.

### Talio (I)

Este elemento no produce reacción apreciable alguna con este reactivo, al igual que ha sucedido con los demás azo-derivados del ácido cromotrópico que se han estudiado excepción hecha del Arsenazo III, como se expondrá en el apartado correspondiente.

## 2.1.5.- Reactivo Arsenazo III

El estudio de la reaccionabilidad del Arsenazo III se hizo al igual que en todos los demás casos trabajando en exceso de catión. La concentración empleada de reactivo fué de 0,5 mg/ml y la de catión, salvo en aquellos casos que se especifiquen en la descriptiva correspondiente, fué de  $10^{-2}$  M.

Debido a que este reactivo a pH alcalinos es de color azul, hecho que se acentúa con la dilución, hubo que trabajar a pH menos básicos con objeto de poder aumentar la sensibilidad y el contraste de aquellas reacciones en las que siendo el sistema formado de color azul resultaba enmascarado por el color propio del reactivo, sobre todo

### Berilio (II)

La reacción originada es muy contrastada, el complejo existente entre este ión y el reactivo Arsenazo III es de color azul fuerte.

### Magnesio (II)

La reacción es bastante semejante a la que origina el Be(II), resultando por lo tanto bastante contrastado y sensible.

### Calcio (II).

Este ión forma un complejo de color azul intenso con el Arsenazo III. La reacción es muy contrastada y sensible.

### Lantano (III)

La reacción resultante es muy contrastada y de una gran sensibilidad, el complejo originado es de color azul verdoso que pasa a azul claro al diluir.

### Uranio (VI)

Para una concentración inicial de U(VI) de 0,1 mg/ml se origina un complejo de color verde mientras que con diluciones mas diluidas el complejo formado es de color azul. La reacción es suficientemente contrastada y sensible.

### Zirconio (IV)

Este ión origina con el reactivo un complejo azul violeta junto con un precipitado de hidrólisis de igual color. La reacción es poco contrastada y de baja sensibilidad.

tivo un complejo de color azul violeta en Hexametilentetramina 2,5 M (pH 8 -9), a pH inferiores en Hexametilentetramina- $\text{ClO}_4\text{H}$  ( $\text{pH} \simeq 7$ ) el complejo es más rosáceo y se semeja más al del color del reactivo en dicho medio. En medio Imidazol ( $\text{pH} \simeq 7$ ), la reacción no tiene lugar.

#### Cobalto (II)

La reacción es semejante a la producida por el Mn (II), formándose un complejo de color azul-violeta.

#### Niquel (II)

El sistema formado es de color azul-violeta para una concentración inicial de Ni (II) de 1,96 mg/ml. Con objeto de evitar el enmascaramiento del complejo por el propio color del reactivo, tal y como se ha descrito anteriormente, la reacción se verificó en medios Imidazol ( $\text{pH} = 7$ ) y en Hexametilentetramina- $\text{ClO}_4\text{H}$  ( $\text{pH} = 7$ ).

En el primer medio probado la reacción únicamente tenía lugar a altas concentraciones de níquel, mientras que en Hexametilentetramina- $\text{ClO}_4\text{H}$   $\text{pH} = 7$  se lograba mejorar sensiblemente la sensibilidad de la reacción, ya que a este pH el reactivo ya no adquiere color azul con la dilución.

#### Paladio (II)

El complejo originado para una concentración inicial de Pd (II) de 1,17 mg/ml es de color azul turquesa. A diferencia de otras reacciones entre este catión y azo- y bis-azo-derivados del ácido cromotrópico, que ya han sido expuestas en este mismo apartado, ésta no resulta tener una cinética lenta, apareciendo el color propio del complejo en el mismo momento que se adiciona la gota de la disolución de catión.

#### Cobre (II)

La reacción que el ión cobre origina con este reac-



color, que desaparece a medida que disminuye la concentración de Cu(II).

La reacción en medio Imidazol ( $\text{pH} = 7,0$ ) sólo se origina a concentraciones elevadas de cobre; en Hexametilentetramina- $\text{ClO}_4\text{H}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) el resultado es semejante al obtenido en Hexametilentetramina 2,5 M,  $\text{pH} = 8-9$  (4,102).

#### Zinc (II)

Este catión forma un complejo con el Arsenazo III de color azul. La reacción resulta bastante contrastada y sensible.

#### Cadmio (II)

El Cd(II) forma un complejo de color azul con este reactivo. La reacción es suficientemente contrastada.

#### Aluminio (III)

El complejo es de color azul morado, originándose una laza de adsorción para concentraciones elevadas en metal. La reacción resultante es bastante contrastada.

#### Talio (I)

De todos los reactivos estudiados es exclusivamente este, el único que origina complejo con este elemento. El sistema que se forma entre ambos es de color azul-morado, pero tanto el contraste como la sensibilidad de la reacción no son buenas.

### 2.1.6.- Reactivo o-p-Arsenazo III

El estudio cualitativo de este reactivo con los diferentes cationes se realizó en exceso de catión, efectuándose todos los ensayos con una concentración inicial de reactivo de 0,5 mg/ml. Las disoluciones de cationes empleadas fueron las mismas que las ya reseñadas en los anteriores apartados, oscilando todas ellas alrededor de  $10^{-2}$  M.

observa la formación de un complejo violeta rosáceo. La reacción resultante es de cinética algo lenta, tardándose un cierto tiempo en apreciar bien la diferencia de color entre "muestra" y "blanco".

#### Magnesio (II)

La reacción originada por el Mg (II) solo es contrastada para concentraciones elevadas de catión ( $10^{-2}$  M); a concentraciones menores pierde rápidamente contraste, haciéndose muestra y blanco visualmente muy senejantes. El complejo que se origina es violeta-rosáceo.

#### Calcio (II)

Se forma un complejo de color azul morado, siendo la reacción resultante bastante contrastada.

#### Lantano (III)

El complejo que se forma es de color azul violáceo que se hace más rosa a medida que se diluye, con lo que la reacción pierde mucho contraste. Para concentraciones de La(III) iguales o superiores a  $10^{-3}$  M se produce un precipitado de hidrólisis de color semejante al del complejo.

#### Uranio (VI)

Para una concentración inicial de 0,1 mg/ml se origina un complejo de color violeta algo negruzco. La reacción no es excesivamente buena.

#### Zirconio (IV).

Unicamente se observa un precipitado abundante del color del reactivo, que a medida que va disminuyendo la concentración en metal deja de formarse, no apreciándose entonces cambio de color alguno. El precipitado se debe

### Manganeso (II)

Para altas concentraciones en Mn (II) (2,4 mg/ml) se forma un precipitado de hidrólisis de color violeta oscuro por adsorción sobre su superficie del complejo que se origina entre este ión y el reactivo o-p-arsenazo III. La reacción resultante es poco contrastada.

### Cobalto (II)

Se origina un complejo de color azul violeta oscuro, siendo la reacción resultante suficientemente contrastada.

### Niquel (II)

Para una concentración inicial de Ni (II) de 1,96 mg/ml se origina un complejo soluble de color violeta oscuro algo parduzco.

### Paladio (II)

El complejo formado entre este ión y el reactivo es de color violeta oscuro.

Al igual que las demás reacciones estudiadas de este catión, con excepción de la producida con el Arsenazo III, la cinética de la misma es algo lenta, percibiéndose mejor la diferencia de colores entre muestra y blanco a medida que transcurre el tiempo.

### Cobre (II)

Para altas concentraciones de Cu (II) (2,42 mg/ml) se forma una laca de adsorción de color azul pardo; a medida que disminuye la concentración el precipitado deja de formarse y en su lugar se origina exclusivamente un complejo soluble del color antes mencionado.

### Cadmio (II)

El complejo que se forma es violeta. La reacción resultante es poco contrastada.

### Aluminio (III)

Se produce una reacción muy poco contrastada, para altas concentraciones en metal se origina un precipitado de hidrólisis junto con un complejo soluble de color violeta claro.

### Talio (I)

No se observa reacción positiva alguna, para una concentración inicial de  $Tl(I)$  de  $10^{-2}$  M.

TABLA II.

Características generales de reaccionabilidad química y de sensibilidad analítica de diversos cationes con los reactivos considerados.

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> <u>(color producido)</u>	<u>Sensibilidad</u> <u>(pD)</u>	<u>Observaciones</u>
Be(III)	torona	amarillo-rosado	5,9	Reacción muy poco contrastada.
	arsenazo I	violeta-rosado	6,8	Complejo poco estable frente a la dilución poco contrastada, cuyo contraste disminuye con el tiempo.
	p-arsenazo I	violeta-claro	5,7	La reacción resulta mas contrastada con el
	arsenazo III	azul intenso	7,4	
Mg(II)	paladiazó III	azul claro	5,7	Reacción muy difícil de apreciar, salvo del reactivo.
	o-p-arsenazo III	violeta-rosado	6,7	Cinética de reacción lenta.
	torona	----	---	No se aprecia reacción.
	arsenazo I	violeta-rosado	6,6	Reacción poco contrastada a altas diluciones.
	paladiazó I	violeta	6,3	Idem.
	paladiazó III	azul-morado	6,6	Complejo poco estable frente a la dilución
	arsenazo III	azul intenso	7,0	
	o-p-arsenazo III	violeta	6,6	Reacción poco contrastada.

TABLA II (continuación)

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> (color producido)	<u>Sensibilidad</u> (pD)	<u>Observaciones</u>
Ca(II)	torona	anaranjado	5,5	Reacción poco contrastada.
	p-arsenazo I	violáceo	5,0	Idem.
	arsenazo I	violeta-rosado	6,0	Idem.
	arsenazo III	azul-intenso	7,7	Problema de interferencia del color propio tivo a elevadas diluciones.
La(III)	paladiazó III	azul intenso	7,0	
	o-p-arsenazo III	azul-morado	6,3	Reacción poco contrastada.
	torona	amarillento	3,5	Muy poca sensibilidad y contraste.
	arsenazo I	violáceo	6,2	Reacción muy contrastada a grandes concentraciones del catión (color inicial azul-índigo) que forma en violáceo por dilución (complejo probable).
	p-arsenazo I	violáceo	5,5	Complejo poco estable (se disocia apreciándose con la dilución asemejándose al reactivo).
	arsenazo III	azul claro	7,3	Problema general de interferencia del reactivo vadas diluciones por su propia coloración Complejo inicial azul-verdoso que se disocia blemente (colores azulados) a medida que aumenta dilución.
	paladiazó III	azul	6,5	El sistema parece presentar buenas posibilidades efectos de la precipitación o coprecipitación La (III)
	o-p-arsenazo III	violáceo	5,8	

TABLA II (continuación)

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> <u>(color producido)</u>	<u>Sensibilidad</u> <u>(pD)</u>	<u>Observaciones</u>
Mn(II)	torona	amarillento	5,6	Reacción muy poco contrastada.
	arsenazo I	violeta	6,2	
	paladiazazo I	violeta	5,6	Disminuye el contraste al aumentar la dilución (color poco estable).
	arsenazo III	azul-violeta	6,9	Problema de interferencia por viraje del reactivo - con la dilución. Ensayada la reacción a pH 10 la misma sensibilidad, aunque el contraste reacciona disminuyó sensiblemente (color mas del complejo).
Co(II)	paladiazazo III	azul	6,4	
	o-p-arsenazo III	violeta	5,6	
	torona	amarillo	5,7	Reacción poco contrastada.
	arsenazo I	pardo-rojizo	4,9	Reacción poco contrastada.
	paladiazazo I	violeta	6,2	Se forma un color añil en medios concentrados. Reacción muy contrastada al diluir. Reacción muy contrastada en altas concentraciones que disminuye notablemente al diluir.
	arsenazo III	azul-violeta	6,5	Interfiere el color propio del reactivo a altas concentraciones.
	paladiazazo III	azul-turquesa	6,7	Reacción muy contrastada.
	o-p-arsenazo III	azul-violeta	5,8	

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> ( <u>color producido</u> )	<u>Sensibilidad</u> ( <u>pD</u> )	<u>Observaciones</u>
Ni(II)	torona	----	---	Color amarillento muy similar al del react
	arsenazo I	----	---	Complejo muy inestable que se disocia exte te con la dilución.
	paladiazó I	violáceo	6,4	
	arsenazo III	azul-violeta	6,7	Problema de interferencia por viraje del r con la dilución. Ensayada la misma pH = 7 guió incrementar la sensibilidad ligeramen
Pd(II)	paladiazó III	azul	6,7	
	o-p-arsenazo III	violaceo	6,1	
	torona	rosa-naranja	5,4	Reacción poco contrastada y de cinética le
	arsenazo I	pardo-rojizo	5,7	idem. idem. idem.
	paladiazó I	violeta	5,3	Idem. idem. idem.
	arsenazo III	azul-violeta	6,5	Interfiere el reactivo a altas diluciones. azul-turquesa a grandes concentraciones de que pasa a azul violáceo a grandes dilucio plejo poco estable. Reacción interesante p tudío posterior más detallado.
	paladiazó III	azul	6,2	Cinética lenta. Reacción interesante para dio posterior mas detallado.
	o-p-arsenazo III	violeta	5,9	Cinética lenta.



TABLA II (continuación)

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> <u>(color producido)</u>	<u>Sensibilidad</u> <u>(pD)</u>	<u>Observaciones</u>
Cu(II)	torona	amarillento	5,3	Reacción poco satisfactoria por falta de coloración.
	arsenazo I	violeta	5,9	
	paladiazol	violeta	6,3	
	arsenazo III	azul claro	7,3	
Zn(II)	paladiazol III	azul	6,9	Problema de interferencia por viraje del reactivo a la dilución. Ensayada la reacción a pH 7 se observa una ligera disminución de su sensibilidad. Parecen existir posibilidades de utilizar el reactivo como precipitante del Cu(II) o como forma de lacas.
	o-p-arsenazo III	azulado	6,3	
	torona	amarillo	5,8	
	arsenazo I	violeta-rosado	5,1	
	paladiazol I	añil	6,1	Interfiere el color propio del reactivo a las diluciones. Ensayada la reacción a pH 7 se observa pérdida apreciable de sensibilidad.
	arsenazo III	azul	6,8	
	paladiazol III	azul	6,6	
	o-p-arsenazo III	azul-violeta	5,8	

TABLA II (continuación)

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> (color producido)	<u>Sensibilidad</u> (pD)	<u>Observaciones</u>
Cd(II)	torona	----	---	No se produce reacción apreciable.
	arsenazo I	rojo-vinoso	5,6	Reacción poco contrastada.
	paladiazó I	violeta-rosado	4,9	Reacción muy poco contrastada.
	arsenazo III	azul	6,4	Interfiere el color propio del reactivo a
Al(III)	paladiazó III	azul	6,0	ciones
	o-p-arsenazo III	violeta	5,2	Reacción poco contrastada.
	torona	----	---	
	arsenazo I	violeta	5,5	Reacción poco contrastada.
	paladiazó I	violeta	5,5	Idem.
	arsenazo III	azul-morado	6,9	Problema de interferencia por el color propio a diluciones elevadas.
	paladiazó III	azul-claro	5,2	Reacción coloreada poco interesante. Buenas a efectos de la posible precipitación de catión.
	o-p-arsenazo III	violeta	5,2	Reacción muy poco contrastada.

TABLA II (continuación)

<u>Catión</u>	<u>Reactivo orgánico</u>	<u>Reacción coloreada</u> <u>color producido</u>	<u>Sensibilidad</u> <u>(pD)</u>	<u>Observaciones</u>
(77)	torona	---	---	Se observa reacción, pero muy poco contrasta
	arsenazo I	violeta	6,1	Reacción de color azul intenso, muy contrasta
	paladiazó I	violeta	4,6	grandes concentraciones, que se transforma ta al diluir (complejo poco estable). Complejo muy débil pues la reacción solo es para concentraciones elevadas de catión.
	arsenazo III	azul	6,6	Interfiere el color propio del reactivo a diluciones. El complejo es de color verde ra grandes concentraciones del catión, pas azul al diluir (complejo poco estable). Si resante para un posterior estudio mas deta
	paladiazó III	azul	4,6	Ocorre lo mismo referido para el paladiazó
	p-H-arsenazo III	violeta	6,1	

De todo lo expuesto en el apartado anterior y que se encuentra resumido en la Tabla II, se puede deducir que con relativa frecuencia se da el hecho de formación de un abundante precipitado de color diferente al propio del reactivo, o bien de igual tonalidad, sobre todo cuando se trabaja con concentraciones altas en metal.

Este precipitado puede deberse a la formación de un complejo insoluble en el medio en que se esta trabajando, o bien de una laca coloreada, como consecuencia de la formación del hidróxido o sal básica correspondiente del catión investigado, que adsorbe posteriormente sobre su superficie las moléculas del reactivo.

Por este motivo pareció interesante realizar un estudio exhaustivo, con fines cualitativos, de la reaccionabilidad de algunos derivados del ácido cromotrópico con numerosos cationes metálicos, desde el punto de vista de formación de lacas coloreadas.

Para este estudio se eligieron aquellos reactivos que parecían tener una mayor tendencia a dar este tipo de reacciones; así entre los bis-azo-derivados del ácido cromotrópico se seleccionaron el Paladiazó III (p-Arsenazo III), el cual presenta una gran tendencia a producir precipitados coloreados, y el o-p-Arsenazo III; entre los monoazoderivados se eligió el Paladiazó I.

Todo el estudio se efectuó sobre la placa de gotas, salvo en aquellos casos que existía alguna duda en la apreciación en la formación de la laca, en cuyos casos se verificó la reacción simultáneamente en placa y en microtubo. El orden de adición que se adoptó fue distinto al empleado en el estudio anterior, ya que al estar enfocado este trabajo desde el punto de vista de la formación de la laca, esta se origina mejor al adicionar: en primer lugar el reactivo, después el catión y por último el medio

cación, despues el medio tamponante y, finalmente el reactivo; pero siempre que el resultado obtenido no sea francamente mas positivo que en el orden anteriormente expuesto, no se mencionará en esta memoria.

Los medios tamponantes que se eligieron, en principio, fueron de pH francamente alcalino, con objeto de favorecer la formación del hidróxido o sal básica del catión investigado, que posteriormente iba a dar lugar a la laca coloreada. Estos medios fueron, : Hexametilentetramina 2,5 M (pH 8,0-9,0), NaOH 0,1 M y NaOH 1 M.

Para algunos de los cationes estudiados se observó la aparición de un abundante precipitado al adicionar la gota del catión, (generalmente en disolución ácida), sobre el reactivo, antes de añadir la disolución del medio tamponante. Este hecho hizo pensar en la posibilidad de que en algunos casos se pudiese formar un complejo insoluble en lugar de una laca de adsorción; como consecuencia de ello se amplió la investigación hacia la búsqueda de cualquier tipo de precipitado originado por los reactivos estudiados y los distintos cationes, ya fuese una laca o un complejo insoluble.

Por este motivo aquellas reacciones en que se había observado el fenómeno mencionado en el párrafo anterior o bien en los que se había formado una laca muy característica, se volvieron a estudiar en medios ácidos, con objeto de impedir la formación del hidróxido o sal básica correspondiente e investigar tan solo la presencia o ausencia de un posible complejo insoluble. Estos medios fueron Cloroacético/Cloroacetato (pH = 2,6) y acético/acetato. (pH = 4,5).

En todos los casos se comprobó que el pH final al que se estaba observando el fenómeno correspondiente, era el deseado, mediante papel de pH universal.

2.2.1.- Reacciones en medio Hexametilentetramina 2,5 M.  
(pH =  $8 \pm 1$ ).

Los tres reactivos elegidos se emplearon en una concentración inicial de 1 mg/ml. El reactivo Paladiazó III exhibe un color violeta en medio urotropina, mientras que, tanto el paladiazó I como el o-p-arsenazo III muestran color rojo a este pH.

Litio (I)

Se partió de una concentración inicial de  $10^{-2}$  M. No se observó ninguna reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos investigados.

Berilio (II)

Para concentraciones de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M en metal, este elemento origina con los tres reactivos, precipitados de hidrólisis de color morado, pero con ninguno de los tres forma una laca de adsorción característica, puesto que el líquido sobrenadante permanece muy coloreado. El Paladiazó III es, no obstante el que tiene una mayor tendencia para la formación de dicha laca coloreada, observándose mejor su presencia a medida que transcurre el tiempo, así como si se cambia el orden de adición de los reactivos (catión-medio-reactivo).

Simultáneamente, en los tres casos, se origina un complejo soluble de color morado, poco contrastado con respecto al blanco correspondiente para los reactivos mono- y bis-azo derivados del ácido cromotrópico sustituidos en para-(Paladiazó I y Paladiazó III), siendo de un mayor contraste el complejo originado con el o-p-Arsenazo III.

precipitados de hidrólisis con ninguno de los tres reactivos. En su lugar se originan complejos solubles de color azul o violeta, destacando por su contraste el originado con el Paladiazó III (4,100). El complejo producido por el Paladiazó I resulta ser muy poco contrastado con respecto al blanco correspondiente, mientras que el originado por el o-p-arsenzo III presenta un grado de contraste intermedio entre los otros dos ya mencionados.

#### Escandio (III)

Se empleó una disolución en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ , que era  $10^{-2}$  M en metal. Al adicionar una gota de dicha disolución sobre cada uno de los reactivos se observa la presencia de un abundante precipitado de color violeta en el caso del Paladiazó III y del o-p-Arsenazo III o de color marrón rojizo en el caso del paladiazó I; posteriormente al añadir el medio tamponante que nos proporciona el pH deseado dichos precipitados se tornan azul morado o violeta respectivamente. En los tres casos el líquido sobrenadante queda prácticamente decolorado por formación de una laca de adsorción. Dicha laca se va originando lentamente, siendo por lo tanto poco característica; si las reacciones se verifican en microtubo se observa mucho peor la formación de la laca, necesitándose un período de tiempo mayor para que evolucione el precipitado de hidrólisis que se observa hacia la formación de la misma.

En el caso del Paladiazó III se mejora considerablemente la apreciación de la formación de la laca, si se cambia el orden de adición de los reactivos siendo el más adecuado para su formación, el siguiente: catión-medio-reactivo.

#### Ytrio (III)

Su comportamiento es muy semejante al del Sc (III); se empleó una disolución en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ , de una concentración  $10^{-2}$  M en catión. El reactivo Paladiazó I origina

La laca originada con el o-p-Arsenazo III es de color morado y se aprecia peor que la que forma el Sc(III) con este mismo reactivo, necesitando un período de tiempo mas amplio para que evolucione hacia la formación de una laca característica.

El Paladiazo III origina, si se cambia el orden de adición de las distintas disoluciones, una laca azul bastante característica que mejora la obtenida en el orden habitual; este hecho se observó igualmente con el Sc(III) y ya ha sido mencionado en el lugar correspondiente.

#### Lantano (III)

La disolución de La(III) empleada se preparó a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en ClH, siendo la concentración en el elemento igual a  $10^{-2}$  M.

Una vez establecido el pH deseado, el lantano origina con el Paladiazo III un abundante precipitado de color azul-verdoso, que aunque en principio es de grano muy fino y no se percibe bien, va evolucionando lentamente, obteniéndose una laca bastante característica.

El comportamiento de este elemento frente a los otros dos reactivos es bastante semejante al del Y (III); de este modo tanto el Paladiazo I como el o-p-Arsenazo III originan unos complejos solubles de color morado o azul-morado respectivamente junto con un precipitado de igual color que va evolucionando lentamente hacia la formación de una laca. Si las reacciones se verifican en microtubo la precipitación se observa muy mal.

#### Cerio (III)

El Ce (III) en concentración  $10^{-2}$  M produce, en un medio ligeramente ácido, con el Paladiazo III antes, de adicionar el medio tamponante ( $\text{pH} \approx 5$ ), un abundante precipitado de color azul-verdoso quedando el líquido sobrenadante incoloro; al adicionar las gotas de hexametilente



casos un ligero precipitado morado junto con un complejo soluble de igual color, quedando por lo tanto el líquido sobrenadante muy coloreado. Esto ocurre, tanto si la reacción se verifica sobre placa de gotas, como en microtubo. En ambos casos el precipitado observado puede ir evoluconando muy lentamente hacia la formación de una laca más característica.

#### Cerio (IV)

Una disolución de  $\text{Ce(IV)} 10^{-2} \text{ M}$  produce la oxidación del reactivo decolorándolo, observándose simultáneamente en los tres casos, la presencia de un precipitado amarillo o amarillo verdoso en un líquido sobrenadante amarillo. Al adicionar la disolución de hexametilentetramina, el precipitado existente se torna algo mas violaceo o marrón.

Si una vez añadidas las disoluciones del reactivo y del catión no se tiene la precaución de homogenizarlas, no se produce decoloración del reactivo o bien se produce en menor extensión, observándose entonces, al adicionar la disolución del medio tamponante la aparición de un precipitado de un color más intenso que el mencionado anteriormente; igual hecho se produce si la adición de las distintas disoluciones se hace en el orden, catión-HMTA-reactivo.

De este modo el Paladiazo III origina una laca azul muy característica, que -tanto en placa como en microtubo- se aprecia muy bien, si se forma siguiendo las indicaciones expuestas en el párrafo anterior.

El Paladiazo I y o-p-Arsenazo III se comportan de una forma semejante, produciéndose decoloración del reactivo si la reacción se efectúa en el orden habitual, pero si se cambia el orden de adición se origina una laca violeta de peores características que la originada por el Paladiazo III. Con objeto de apreciar bien la formación de

mejorar notablemente su apreciación.

### Praseodimio (III)

La disolución empleada de Pr (III) de 1 mg/ml se preparó en ClH 0,1 M.

Este elemento origina con los tres reactivos investigados un precipitado de un tamaño de partícula muy fino que se percibe bastante mal instantáneamente, pero que lentamente va evolucionando hacia una laca de adsorción característica.

Si la reacción se realiza en microtubo el precipitado que se produce se observa igualmente bastante mal; pero si se centrifuga la solución, el líquido sobrenadante permanece completamente incoloro, lo cual indica la adsorción sobre el hidróxido correspondiente del reactivo libre.

En el caso del Paladizo III se mejora notablemente la apreciación de la laca si la adición de las distintas disoluciones se verifica en el orden, catión-medio-reactivo, siendo de este modo, la laca formada bastante característica y de un color azul-verdoso.

El precipitado que se origina con el Paladiazio I es violeta y con el -p-Arsenazo III morado, no mejorando se su apreciación, en ninguno de los casos, al cambiar el orden de adición de las distintas soluciones.

### Yterbio (III)

Se partió de una disolución de este elemento en ClH 0,1 M de una concentración de 1mg/ml.

El comportamiento de este ión en este medio es completamente semejante al descrito para el Pr(III), siendo la única diferencia el color de la laca originada con el

#### Torio (IV)

La disolución empleada de Th (IV) es  $10^{-2}$  M en metal y se preparó en  $\text{NO}_3\text{H}$  2N.

En el caso del Paladiazó III se produce, antes de añadir el medio tamponante, un abundante precipitado de color azul intenso, posiblemente debido a la precipitación del propio reactivo, que lo hace a un pH muy ácido; una vez adicionada la disolución de hexametilentetramina el color del precipitado se hace más semejante al blanco pero no se origina una laca de muy buenas características, puesto que el precipitado formado es de un tamaño de partícula muy fino.

El o-p-Arsenazo III se comporta de un modo semejante, pero no precipita inicialmente sino solo después de adicionar el medio tamponante, originando entonces suficientemente característica de color morado.

El reactivo Paladiazó I es el que tiene menor tendencia a formar una laca de adsorción con este elemento, originando un precipitado de tamaño de partícula muy fino y de un color marrón rojizo en un líquido sobrenadante de igual color.

#### Uranio (VI)

La disolución inicial de uranio es de 1 mg/ml y se preparó a partir de  $\text{UO}_3$ , mediante su disolución en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1 M.

Al adicionar una gota de esta disolución sobre el Paladiazó III no se observa reacción alguna, pero cuando se añade el medio tamponante se origina de un modo instantáneo un abundante precipitado de color azul quedando el líquido sobrenadante prácticamente incoloro; en microtubo la precipitación se observa peor.

ceo respectivamente, bastante contrastados con respecto a los blancos correspondientes; estos complejos a medida que transcurre el tiempo van evolucionando hasta dar lugar a un abundante precipitado, permaneciendo el líquido sobrenadante prácticamente incoloro.

#### Uranio (IV)

La disolución de este catión se preparó a expensas de la de U(VI), mediante reducción de la misma en una célula electrolítica empleando electrodos de oro.

El comportamiento de este elemento, en este estado de oxidación, con el Paladiazó I y con el e-p-Arsenazó III es completamente semejante al descrito en el caso del U(VI), originándose en ambos casos un complejo de color violeta o morado, respectivamente, que va transformándose lentamente en un compuesto insoluble, dejando el líquido sobrenadante completamente incoloro.

En el caso del Paladiazó III se produce, antes de adicionar la disolución de hexametilentetramina, un ligero precipitado de color azul, hecho no observado en el caso del U(VI), que aumenta considerablemente al trabajar en el pH deseado. Si la reacción se verifica en microtubo se produce mucho mejor en este caso que con la disolución de U(VI).

#### Titanio (III)

La disolución de partida de  $\text{Cl}_3\text{Ti } 10^{-2} \text{ M.}$

Este catión produce con el Paladiazó III un abundante precipitado de color violeta quedando el líquido sobrenadante prácticamente incoloro. Al adicionar el medio tamponante el precipitado ya existente se torna más azul, obteniéndose una laca de adsorción bastante característica, pero a medida que transcurre el tiempo el líquido sobrenadante que se encontraba incoloro se va transformando en una solución de color azul. Este hecho se debe posiblemente a la oxidación del Ti(III), dada su inestabilidad, a Ti(IV)

El Paladiazó I origina con este ión una coloración violeta junto con un precipitado de igual color que se percibe muy mal. El reactivo o-p-Arsenazo III produce un abundante precipitado marrón-rojizo, permaneciendo el sobrenadante incoloro.

En los dos casos anteriores si se aumenta la preporción en Ti(III), adicionando una mayor cantidad de disolución o bien se efectua la reacción en microtubo, se produce un abundante precipitado de color verde en un líquido sobrenadante incoloro. En el caso del reactivo Paladiazó III se observa decoloración del reactivo si se trabaja en estas condiciones.

#### Titanio (IV)

Se trabajó con una disolución inicial de una concentración  $10^{-2}$  M en el elemento, partiéndose de  $SO_4 TiO$  disuelto en  $SO_4 H_2$  2N.

El Paladiazó III origina una laca de adsorción de color azul morado pero el líquido sobrenadante permanece ligeramente violeta.

El reactivo o-p-Arsenazo III produce inicialmente, con este elemento, un complejo soluble de color morado junto con ligero precipitado de igual color que lentamente va evolucionando hacia la formación de una laca característica; si la reacción se realiza en microtubo o bien en placas de gotas pero se cambia el orden de adición de los reactivos (catión-medio-reactivo), esta se forma mas rapidamente. No obstante su formación es más instantánea y de un color mas morado que la que se obtiene con el Paladiazó I.

#### Zirconio (IV)

La disolución de  $(NO_3)_4 Zr$   $10^{-2}$  M empleada, se adicionó sobre las distintas disoluciones de los diferentes reactivos investigados, añadiendo a continuación la diso

laca muy característica de color violeta oscuro o violeta según se tratase del Paladiazó III, o bien de los otros reactivos. La formación de dicha laca es instantánea permaneciendo en los tres casos el líquido sobrenadante completamente incoloro.

#### Vanadio (V)

Se partió de una disolución de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en  $\text{ClH}$  0,1 M que era de una concentración de 1mg/ml en vanadio (a este pH tan ácido el vanadio se encontrará en forma de  $\text{VO}_2^+$ ).

Este ión no produce ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos estudiados, no observándose ni precipitación ni cambio de color con respecto a los blancos respectivos, al realizar las reacciones en tubo de ensayo se observa en todos los casos una ligera diferencia en la apreciación de colores entre "blanco" y "muestra", pero en todos ellos es casi imperceptible.

#### Vanadio (IV)

La disolución de V(IV) se obtuvo por reducción electrolítica, en célula con electrodos de oro, a partir de la de V(V) preparada en  $\text{ClH}$  1 M, al producirse la reducción la solución inicial amarilla pasa a ser de color verde, debido al paso del ión  $\text{VO}_2^+$  a  $\text{VO}^{2+}$ .

El comportamiento de este ión es semejante al del V(V), no originando ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los reactivos. Posiblemente el V(IV) se oxida a V(V) en el medio alcalino en que se trabaja pudiendo por este ión de nuevo el responsable de las diferentes reacciones.

#### Cromo (III)

El ión cromo no produce ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos; únicamente si la reacción se efectúa en tubo de ensayo se obse-

pondiente.

#### Molibdeno (IV ó V)

Esta disolución se preparó disolviendo una determinada cantidad de molibdeno metálico en ácido sulfúrico concentrado y caliente, de modo que resultase ser de 1 mg/ml en molibdeno ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,2 M); la solución inicial resultó tener un color verde intenso que se torna naranja rojizo al diluir.

Una gota de esta disolución en Hexametilentetramina 2,5 M no produce ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos, observándose exclusivamente un ligero precipitado de color igual al blanco correspondiente.

#### Molibdeno (VI)

Esta disolución se obtuvo mediante oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la obtenida anteriormente, eliminándose a continuación el exceso de esta por ebullición.

Al adicionar una gota de esta disolución sobre el Paladiazó III se desarrolla una coloración azul junto con un ligero precipitado de igual color, que se disuelve en el momento de adicionar el medio tamponante, el color de la disolución se torna entonces semejante al del blanco no existiendo, por tanto, reacción apreciable en este medio.

El Paladiazó I y el o-p-Arsenazo III tampoco reaccionan con este elemento en estas condiciones.

#### Manganeso (II)

La disolución de  $\text{SO}_4\text{Mn}$  empleada fué de una concentración  $10^{-2}$  M.

Este catión forma con el Paladiazó III, a este pH

ción es elevada ( $10^{-2}$  M) pero desaparece enseguida al disminuir dicha concentración, por tanto, no se puede considerar la formación de una laca ya que el líquido sobrenadante permanece muy coloreado.

Los otros dos reactivos reaccionan con el Mn(II) originando un complejo soluble de color violeta y morado-violáceo, respectivamente, no percibiéndose en ningún caso formación de precipitado.

#### Renio (II)

Se partió de  $\text{ReO}_4\text{H}$  en  $\text{NO}_3\text{H}$  0,1 N, siendo la concentración en metal de 2 mg/ml.

Este elemento no produce ningún tipo de reacción en las condiciones de trabajo, con ninguno de los tres reactivos investigados.

#### Hierro (II)

La disolución de Fe(II) empleada fué  $10^{-2}$  M, partiéndose de sulfato ferroso-amónico (sal de Mohr).

Al adicionar una gota de esta disolución sobre la solución de Paladiazó III no se observó precipitación y sí la aparición de un color algo más azul que el blanco; posteriormente se adicionó la disolución de Urotropina 2,5 M, produciéndose una laca azul-verdosa bastante característica, permaneciendo el líquido sobrenadante amarillo: Este hecho se percibe mejor si el reactivo se emplea algo más diluido (0,5 mg/ml). Si la reacción se efectúa en microtubo se aprecia muy bien la presencia de la laca de adsorción.

Los reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III originan sobre la placa de gotas, un complejo soluble de color morado oscuro, no percibiéndose aparentemente la presencia de precipitado, pero si la reacción se realiza en microtubo y se agita a continuación el mismo se



### Hierro (III)

La disolución de Fe (III) se preparó a partir de hierro metálico mediante su disolución en  $\text{NO}_3\text{H}$ ; la concentración resultante en Fe(III) fue de 1mg/ml.

Este catión origina con los tres reactivos, tanto si la reacción se realiza en placa de gotas como en microtubo, una laca de color violeta o rojiza, muy característica, permaneciendo el líquido sobrenadante completamente incoloro.

### Cobalto (II)

El Co (II) forma en este medio un complejo soluble de color azul intenso con el Paladiazó III; algunas veces se observó la aparición de un ligero precipitado casi imperceptible, para una concentración en Co (II)  $10^{-2}$  M.

Igualmente los otros dos reactivos forman con este catión complejos solubles de color morado, sin que se perciba la presencia de ningún tipo de precipitación.

### Niquel (II)

Se partió de una disolución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$   $10^{-2}$  M, observándose en los tres casos un comportamiento completamente análogo al del Co(II). El Paladiazó III origina un complejo soluble de color azul intenso (101), y los reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III sendos complejos solubles de color morado.

Si la concentración de Ni (II) es elevada se puede observar la presencia de un precipitado de hidrólisis, pero no hay formación de laca.

### Cobre (II)

El Cu(II) produce para una concentración inicial de

Los reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III originan igualmente laca de adsorción de un color morado, pero la formación de las mismas no es tan instantánea como en el caso del Paladiazó III, necesitándose un período de tiempo para su desarrollo. En ambos casos se aprecia mejor su formación si la reacción se efectúa en microtubo.

#### Zinc (II)

La disolución empleada fue de  $\text{SO}_4\text{Zn } 10^{-2} \text{ M}$ .

Este elemento origina con el Paladiazó III una laca de adsorción de color azul muy semejante a la producida por el Cu (II).

El Paladiazó I forma un complejo soluble de color violeta, no muy contrastado con respecto al blanco correspondiente y el reactivo o-p-Arsenazo III origina un complejo soluble de color morado; en ambos casos no se percibe la presencia de precipitados de hidrólisis o bien existen en una cantidad casi imperceptible.

#### Cadmio (II)

Se partió de una disolución de  $\text{SO}_4\text{Cd } 10^{-2} \text{ M}$ . Esta solución origina con el Paladiazó III, en este medio, una laca muy característica, semejante a la obtenida por el Zn (II) pero de un color mas morado.

Los reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III dan lugar a la formación de dos complejos solubles de color violeta, poco contrastados con respecto a los blancos respectivos, sobre todo en el caso de la reacción obtenida con el Paladiazó I

#### Mercurio (II)

Al adicionar la disolución de  $\text{Hg(II)}$  en una concentración  $10^{-2} \text{ M}$  en medio nítrico, sobre las disoluciones de los diferentes reactivos, se produce un ligero precipitado

po de reacción. Si la observación de la misma, se realiza al cabo de 24 horas se aprecia la existencia de un precipitado del mismo color que exhibe el correspondiente reactivo.

### Aluminio (III)

Este ión, en una concentración inicial  $10^{-2}$ , origina con los tres reactivos, tanto en placa de gotas como en microtubo, una laca violeta bastante característica. Si la reacción se efectúa en microtubo hay que agitar fuertemente para conseguir su mejor apreciación.

El reactivo Paladiazo III forma mejor la laca variando el orden de adición de las distintas disoluciones, (cación-HMTA-reactivo).

### Galio (III)

Se parte de una disolución del metal en medio ácido clorhídrico, siendo la concentración del mismo  $10^{-2}$  M.

Este elemento origina una laca muy buena de color morado con el Paladiazo III, existiendo poca diferencia de color con respecto al reactivo, sobre todo si la reacción se realiza en microtubo.

El reactivo o-p-Arsenazo III forma una laca muy característica, de color violeta, que se aprecia mejor si se diluye un poco el reactivo (0,5 mg/ml) o bien se realiza la reacción en tubo de ensayo.

El Paladiazo I origina, igualmente, una laca de color rojo pardo que se aprecia mucho mejor si se efectúa la reacción en microtubo, ya que en la placa de gotas la evolución de su formación es lenta.

### Indio (III)

Este elemento se comporta de una forma análoga al Ga (III) originando con los tres reactivos lacas de adsorción muy características de colores semejantes a los reseña

senazo III se perciben mejor que las obtenidas con el Ga(III) puesto que su formación es instantánea.

#### Talio (I)

La disolución de  $\text{NO}_3\text{Tl}$ , empleada en una concentración  $10^{-2}$  M, no produce ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos investigados.

#### Germanio (IV)

La disolución de este elemento se preparó mediante la fusión en crisol de platino de  $\text{GeO}_2$ , con  $\text{CO}_3\text{Na} + \text{CO}_3\text{K}_2$  (1 : 1). El carbonato resultante se disolvió en  $\text{ClH}$  1M.

Al adicionar una gota de la disolución así obtenida, sobre las de los distintos reactivos, se observó en el caso del Paladiazó III un abundante precipitado de color azul intenso, debido a la precipitación propia del reactivo en el pH ácido en que se encuentra; posteriormente se adicionó la HMTA observándose en dicho momento la disolución del precipitado, no existiendo entonces, ningún otro tipo de reacción, no con este reactivo ni con los otros dos (Paladiazó I y o-p-Arsenazo III).

#### Estaño (II)

La disolución empleada de  $\text{Sn(II)}$  fue de una concentración  $10^{-2}$  M en  $\text{ClH}$  0,1 M.

Al añadir la mencionada disolución sobre el Paladiazó III se produce un abundante precipitado violeta que se torna más morado al trabajar en el pH deseado; el líquido sobrenadante permanece de un color ligeramente violeta.

El Paladiazó I origina igualmente un precipitado de color rojo-pardo con este catión (pH = 3-4) que se disuelve completamente al adicionar la HMTA, desarrollándose en su lugar una coloración rojo violeta muy semejante a la del blanco.

El reactivo o-p-Arsenazo III origina un precipitado

### Plomo(II)

El ión  $\text{Pb(II)}$ , en concentración  $10^{-2}$  M, produce con el Paladiazó III en medio HMTA, un abundante y fino precipitado de color azul, que tarda algo en depositarse, permaneciendo el líquido sobrenadante completamente incoloro.

Igualmente se origina una laca de adsorción con el Paladiazó I y con el o-p-Arsenazó III, de color rojo-pardo y morado, respectivamente, pero en ambos casos la laca es de evolución lenta, necesitándose un cierto período de tiempo para poder apreciarla.

Si las tres reacciones se efectúan en el orden de adición catión-medio-reactivo, o bien se realizan en tubo de ensayo, se aprecia mucho mejor la formación de la laca de adsorción en los tres casos.

### Bismuto (III)

Se partió de una disolución de 0,1 mg/ml en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ .

Este elemento a esta concentración no produce ningún tipo de reacción de precipitación ni de formación de complejos, con ninguno de los tres reactivos investigados.

### 2.2.2.- Reacciones en medios NaOH 0,1 M y 1M.

Las disoluciones de los diferentes cationes y de los distintos reactivos que se emplearon fueron de las mismas concentraciones y características de medio que las ya reseñadas en el apartado anterior.

El reactivo Paladiazó III es de color violeta oscuro en NaOH 0,1 M y azul en NaOH 1 M; este color azul pasa a violeta con la dilución, debido a que disminuye la concentración existente en NaOH.

El Paladiazó I es de color rojo o rojo-violeta en los dos medios.

### Litio (I)

El Li (I) no reacciona con ninguno de los tres reactivos, ni en NaOH 0,1 M ni en NaOH 1 M, no apreciándose ninguna variación con respecto a los blancos correspondientes.

### Berilio (II)

Si la reacción se realiza en NaOH 0,1 M, no se produce ningún tipo de reacción, ni con el Paladiazó III ni con el Paladiazó I; con el o-p-Arsenazo III se origina un complejo soluble morado, que es poco contrastado con respecto al blanco.

Si el medio es NaOH más concentrada (1M), este elemento no reacciona con los reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III; con el reactivo Paladiazó III origina un complejo de color violeta intenso que se diferencia suficientemente del blanco (el color del blanco en este medio es azul intenso que pasa a violeta al diluir).

### Magnesio (II)

Este catión se comporta de forma análoga con los tres reactivos que se están investigando, originando una laca de adsorción bastante característica en NaOH 0,1 M, mientras que NaOH 1 M se observa la presencia del precipitado de hidrólisis pero no hay formación de laca ni de ningún complejo soluble.

La laca obtenida con el Paladiazó III es de color azul, mientras que las originadas por el Paladiazó I y o-p-Arsenazo III son violetas.

En los tres casos se aprecia mucho mejor su formación si la reacción se realiza en tubo de ensayo o bien se efectúa en placa de gotas pero diluyendo el reactivo empleado (0,5 mg/ml).

reacción muy contrastada; si la concentración en NaOH es 1 M se desarrolla una coloración semejante a la del blanco (azul) pero que no pasa a violeta como le ocurre a este; no obstante no se puede asegurar que se siga formando el complejo formado el complejo a este pH.

El reactivo Paladiazó I origina en ambos medios un complejo morado que es bastante semejante al color de los blancos respectivos, sobre todo en el caso de emplear NaOH 1 M.

Por último el o-p-Arsenazo III forma igualmente un complejo soluble de color morado, con este catión, tanto en NaOH 1 M como en 0,1 M, pero el contraste de dichas reacciones es muy pequeño.

#### Escandio (III)

El precipitado que se origina al añadir una gota de disolución del catión en medio nítrico, sobre los diferentes reactivos, se disuelve totalmente al adicionar el medio empleado, ya sea NaOH 0,1 M o NaOH 1 M, dando en ambos casos disoluciones de colores idénticos o muy semejantes a los de los blancos respectivos.

#### Ytrio (III)

Este elemento forma con el Paladiazó III una laca muy buena de color azul, en NaOH 0,1 M, permaneciendo el líquido sobrenadante violeta. En NaOH 1 M se produce un precipitado gelatinoso de color azul-morado, quedando el sobrenadante muy coloreado, por lo tanto se produce mucho mejor la formación de la laca en NaOH más diluida.

Los otros dos reactivos Paladiazó I y o-p-Arsenazo III se comportan de una forma semejante, originando una laca de adsorción violeta o morada, respectivamente en NaOH 0,1 que se observa muy bien si la reacción se realiza en tubo de ensayo; en NaOH 1 M, aunque se sigue apreciando el precipitado de hidrólisis, no existe formación de laca o la hay en muy pequeña extensión.

Y(III) originando una laca de adsorción muy característica con los tres reactivos, en NaOH 0,1 M. Los colores de las lacas obtenidas son, azul con el Paladiazó III, violeta con el Paladiazó I y morado con el o-p-arsenazo III.

Si la concentración de NaOH aumenta, se aprecia mucho peor la formación de la laca, sobre todo en el caso de los reactivos Paladiazó III y Paladiazó I, en el caso del o-p-arsenazo III se sigue observando bastante bien su formación, sobre todo si se diluye un poco su concentración.

#### Cerio (III)

Este ión origina, en NaOH 0,1 M, con los reactivos Paladiazó III y Paladiazó I, una laca muy característica de color azul o morada respectivamente. El reactivo o-p-arsenazo III forma igualmente una laca en este medio, pero su apreciación en placa de gotas no es buena, observándose mucho mejor si la reacción se realiza en tubo de ensayo.

En NaOH 1 M la laca obtenida con el Paladiazó III se forma mucho peor; los reactivos Paladiazó y o-p-arsenazo III originan igualmente lacas de adsorción en este medio; pero mientras la obtenida por el primer reactivo es algo peor que la que se forma en NaOH 0,1 M, la producida por el o-p-arsenazo III es semejante a la que se forma en NaOH 0,1 M.

#### Cerio (IV)

El ión Cerio (IV) origina la decoloración, tanto en un medio de NaOH 1M como en NaOH 0,1 M, de los reactivos Paladiazó I y o-p-arsenazo III siempre que se siga el orden de adición habitual (reactivo-catión-medio) y se tome la precaución de homogeneizar la disolución en donde se encuentran el reactivo y el catión antes de añadir el medio tamponante; observándose un ligero precipitado violáceo o verdoso. En NaOH 0,1 M, si se cambia el orden de adición (catión-medio-reactivo) originan los dos reactivos una laca de adsorción bastan-



semejante al de los otros dos reactivos en cuanto a que es oxidado por el Ce(IV) decolorándose; pero esta decoloración no es completa observándose un abundante precipitado azul grisáceo si el medio es NaOH 1 M, o bien verdoso si es NaOH 0,1 M, en un líquido sobrenadante muy decolorado. Si la reacción se verifica en el orden catión, medio tamponante, reactivo no se observa apenas formación de precipitado ni decoloración del reactivo, a diferencia de lo originado por los otros dos reactivos.

#### Praseodimio (III)

Este elemento origina, con el Paladiazó III en NaOH 0,1M una laca muy característica de color azul intenso. El Paladiazó I forma igualmente en este medio, una laca bastante buena de color morado. Ambas lacas se observan mucho mejor si la reacción se realiza en microtubo o bien en placa de gotas diluyendo ligeramente el reactivo.

Si el medio de trabajo es NaOH 1 M ya no se forma la laca de adsorción, apreciándose únicamente un ligero precipitado, debido al hidróxido correspondiente, quedando un líquido sobrenadante de color completamente semejante al de los blancos respectivos.

Diferenciándose de estos dos reactivos, el o-p-arsenazo III origina una laca muy característica, tanto en NaOH 0,1 M como en NaOH 1 M, de color violeta. Si la reacción se lleva a cabo en placa de gotas, en medio NaOH 1 M hay que diluir el reactivo para apreciarla bien.

#### Yterbio (III)

El comportamiento de este ión es completamente semejante al del Pr(III). El reactivo Paladiazó III origina una laca muy buena de color azul, en NaOH 0,1 M; el Paladiazó I de color violeta en el mismo medio y el o-p-arsenazo III forma una laca característica de color morado en ambos medios, que se observa algo mejor en NaOH 0,1 M.

Este elemento no produce, ni en NaOH 0,1 M ni en NaOH 1 M, ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos con los que se ha estudiado; únicamente se observa en todas las reacciones realizadas la presencia de ligeros precipitados de hidrólisis que en ningún caso llegan a originar lacas de adsorción.

#### Uranio (I V)

Este catión no reacciona con ninguno de los tres reactivos, si la reacción se realiza en microtubo y se centrifuga la solución resultante, se observa exclusivamente la presencia de un precipitado blanco amarillento que se debe a la formación del diuranato correspondiente.

#### Uranio (VI)

Su comportamiento es completamente análogo al del U(IV)

#### Titanio (III)

En placa se comporta semejante al Ti(IV), no reaccionando con ninguno de los tres reactivos, posiblemente debido a la poca estabilidad de este catión, que es oxidado rápidamente a su número de oxidación superior.

Si se adiciona una proporción mayor de este catión o bien la reacción se efectúa en microtubo, se logra mantener por un mayor periodo de tiempo la estabilidad del mismo, observándose, con los tres reactivos, la presencia de un precipitado azul grisáceo (se debe al  $Ti(OH)_3$ ) que adsorbe en mayor o menor grado al reactivo quedando el sobrenadante mas o menos coloreado del color del mismo, pero en ningún caso se forma una laca característica.

#### Titanio (IV)

No se produce para ninguna de las concentraciones de

tres reactivos. Si se realiza la reacción en tubo de ensayo y se centrifuga la solución resultante se observa la presencia de un precipitado blanco debido al hidróxido de titanio, pero que no adsorbe sobre su superficie las moléculas del reactivo.

#### Zirconio (IV)

Este elemento origina en este medio básico un precipitado gelatinoso debido a la formación del hidróxido correspondiente, no existiendo ningún otro tipo de reacción; el líquido sobrenadante permanece en todos los casos del mismo color que el blanco respectivo.

#### Vanadio (IV) y (V)

No se origina con ningún reactivo, en ninguno de los medios estudiados, una reacción apreciable. Probablemente en medio alcalino el catión vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) no exista como tal y se transforme en  $\text{VO}_2^+$ , debido al incremento del poder reductor que experimenta el V(IV) en este medio.

#### Cromo (III)

El ión Cr(III) no experimenta en este medio alcalino ningún tipo de reacción con ninguno de los tres reactivos investigados; no existiendo tampoco ningún tipo de precipitación, ya que el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  se disuelve en este medio para dar cromito.

#### Molibdeno (IV ó V)

Este elemento en este estado de oxidación no origina en NaOH 0,1 M, ninguna reacción, con ninguno de los tres reactivos estudiados; si la concentración de NaOH aumenta sigue sin apreciarse reacción alguna si la reacción se realiza en placa de gotas pero si se realiza en tubo de ensayo o bien se diluye ligeramente el reactivo se produce decoloración del mismo.

tivo paladiazó III, los reactivos Paladiazó I y o-p-arsenazo III experimentan igualmente dicha decoloración pero en un proceso más lento que el producido por el Paladiazó III.

Las disoluciones así obtenidas son de color amarillo pero a medida que transcurre el tiempo se tornan azules de mayor o menor intensidad, esta coloración no pasa a violeta al diluir. El período de tiempo en el que tiene lugar este fenómeno es de 24-28 horas en el caso de los reactivos o-p-arsenazo III y Paladiazó I y de 2-3 horas en el del Paladiazó III.

#### Molibdeno (VI)

El Mo(VI) no origina ningún tipo de reacción con ninguno de los tres reactivos, tanto en NaOH 0,1 M como en 1 M.

#### Manganeso (II)

En los tres casos existe la formación de una laca de adsorción que se aprecia muy bien si la reacción se realiza en NaOH 0,1 M mientras que en NaOH 1 M apenas se percibe su presencia.

La laca originada con el paladiazó III es azul, rojo-violeta la del paladiazó I y rojo-pardo la del o-p-Arsenazo III; esta última se aprecia mucho mejor si se diluye ligeramente la disolución del reactivo.

#### Renio (II)

Su comportamiento es completamente análogo al del Mo(VI)

#### Hierro (II)

Tanto en NaOH 0,1 M como en NaOH 1M se produce, si se diluye convenientemente el reactivo empleado (0,5 mg/ml), un abundante precipitado verde quedando el líquido sobrenadante amarillo; a medida que transcurre el tiempo este líquido pasa a ser

ba a la oxidación del Fe(II) a Fe(III) y al no formar este ión una laca de adsorción deje de nuevo en libertad el reactivo adsorbido.

### Hierro (III)

En los dos medios estudiados, NaOH 0,1 M y NaOH 1 M, se produce, como es lógico, la precipitación del hidróxido del hierro, pero con ninguno de los tres reactivos se origina la formación de una laca de adsorción característica, no existiendo tampoco ningún otro tipo de reacción.

### Cobalto (II)

Este elemento se comporta de un modo muy semejante con los tres reactivos, originando lacas de adsorción muy características. Si las reacciones se realizan en NaOH 0,1 M, dichas lacas se forman mejor diluyendo ligeramente el reactivo o bien si se trabaja en tubo de ensayo.

Si el medio es NaOH 1 M se observa en los tres casos la presencia de un precipitado de hidrólisis, pero el líquido sobrenadante permanece muy coloreado.

### Niquel (II)

Este catión se comporta de una forma semejante a la del Co(II); originando en medio NaOH 0,1 M lacas muy características con los diferentes reactivos, siempre que la concentración inicial de los mismos sea del orden de 0,5 mg/ml; si la concentración es superior el líquido sobrenadante permanece muy coloreado.

En NaOH 1 M, a diferencia del Co(II), el Ni (II), origina igualmente la formación de dichas lacas.

### Cobre (II)

Este catión no reacciona en NaOH 1 M con los reactivos Paladiazó III y Paladiazó I; si estas mismas reacciones

precipitado, permaneciendo el líquido sobrenadante del color del blanco correspondiente.

El reactivo o-p-arsenazo III origina en ambos medios un complejo soluble de color morado.

#### Zinc (II)

Este catión no reacciona con ninguno de los reactivos estudiados, tanto en NaOH 1 M como en NaOH 0,1 M.

#### Cadmio (II)

Este ión origina con el paladiazó III, en NaOH 0,1 M, una laca muy característica de color azul que pasa a violeta a media que transcurre el tiempo. Dicha laca se aprecia mejor si la concentración inicial del reactivo es del orden de 0,5 mg/ml; en NaOH 1 M se observa únicamente un ligerísimo precipitado, casi imperceptible, quedando el sobrenadante de igual color que el blanco respectivo.

El paladiazó I produce una laca de adsorción muy característica, de color violeta, en NaOH de concentración inferior a 0,1 M; a medida que la concentración aumenta se forma peor la laca, hasta llegar a NaOH 1 M, en donde no se aprecia apenas la precipitación del hidróxido correspondiente por no adsorber sobre su superficie las moléculas del reactivo.

Por último, el reactivo o-p-arsenazo III origina un abundante precipitado de color morado-violáceo que aunque constituye una laca, es de un tamaño de partícula muy pequeño y no se aprecia muy bien si la concentración de NaOH aumenta disminuye la cantidad de sólido formado, no observándose ninguna otra reacción apreciable.

#### Mercurio (II)

Si la reacción se realiza en placa de gotas no se observa ningún tipo de reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos, tanto en NaOH 0,1 M como en NaOH 1 M; si

fugar la solución resultante, la presencia de un precipitado amarillo debido al  $\text{HgO}$ .

#### Aluminio (III)

No existe en este medio ningún tipo de reacción entre este elemento y los distintos reactivos estudiados.

#### Galio (III)

Su comportamiento es análogo al del  $\text{Al}$  (III)

#### Indio (III)

Al igual que los dos cationes mencionados anteriormente, este elemento no reacciona en este medio, con ninguno de los tres reactivos investigados.

#### Talio (I)

Este catión no origina, en este medio, al igual que ha ocurrido en los otros medios investigados, una reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos.

#### Germanio (IV)

No reacciona con ninguno de los tres reactivos, tanto si las reacciones se realizan en  $\text{NaOH}$  0,1 M como si lo hacen en  $\text{NaOH}$  1 M.

#### Estaño (II)

Debido a que el  $\text{Sn(II)}$  en este medio se encuentra como  $\text{SnO}_2$  no se origina una laca con ninguno de los tres reactivos; igualmente tampoco se observa la formación de ningún complejo soluble.

#### Plomo (IV)

Su comportamiento es completamente semejante al  $\text{Sn(II)}$

no produce ninguna reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos.

2.2.3.- Reacciones en medio ácido:  $\text{AcH}/\text{AcNa}$  pH = 4,5 y  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$  pH = 2,6.

Las disoluciones que se utilizaron en este estudio, tanto de los reactivos como de los cationes, fueron las mismas que se han reseñado en el trabajo correspondiente a las reacciones realizadas en hexametilentetramina.

Los colores que exhiben los blancos en estos medios van desde el morado en el caso del paladiazó III al rojo para el paladiazó I, mientras que el o-p-arsenazo III es de color rojo-violeta.

Berilio(II)

Al adicionar el catión sobre el reactivo paladiazó III se observa la presencia de un ligero precipitado azul morado que se sigue manteniendo en  $\text{AcH}/\text{AcNa}$ ; el color es más azul que el del blanco correspondiente, permaneciendo la solución sobrenadante de igual color.

Con los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazo III se origina en este medio, un complejo soluble de color violeta-rojizo o morado, respectivamente, que es, en ambos casos, muy poco contrastado con respecto al color que el reactivo exhibe a este pH.

Si la reacción se lleva a cabo en  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$  no existe una reacción apreciable con ninguno de los tres reactivos.

Magnesio(II)

No se produce una reacción apreciable, ni en  $\text{AcH}/\text{AcNa}$



### Escandio (III)

Con el Paladiazó III, tanto en  $\text{AcH}/\text{AcNa}$  como en  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$ , se produce, si la reacción se realiza en plca de gotas, un abundante precipitado azul, permaneciendo la solución sobrenadante prácticamente incolora. En tubo de ensayo se observa tanto mejor la precipitación, cuanto mayor sea la proporción de reactivo.

La reacción que tiene lugar con el o-p-arsenazo III es semejante a la reseñada para el Paladiazó III, dando lugar a una precipitación abundante en ambos medios. El color de los precipitados obtenidos varía desde el morado al violeta según va disminuyendo el pH del medio.

Diferenciándose de estos dos reactivos el Paladiazó I produce una precipitación muy ligera en ambos medios que es muy difícil de apreciar, a medida que el pH es más ácido el color del precipitado es más semejante al del blanco.

### Ytrio (III)

Al adicionar la disolución del catión sobre el Paladiazó III (pH = 6) se produce un abundante precipitado de color azul oscuro que se disuelve al añadir el tampón  $\text{AcH}/\text{AcNa}$ , originándose un complejo soluble de color azul morado bastante contrastado con respecto al blanco. Si se trabaja en  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$  se disuelve igualmente el precipitado que existe previamente, observándose la presencia de un complejo azul morado cuyo contraste es menor que el del complejo formado en  $\text{AcH}-\text{AcNa}$ .

El reactivo o-p-arsenazo III da lugar en este último medio a la formación de un complejo de color morado, que se diferencia notablemente del color del reactivo en el medio; si se disminuye el pH deja de formarse, no existiendo entonces a penas diferencia apreciable entre blanco y muestra.

un complejo de color rojo-violáceo, cuya diferencia de color con respecto al blanco es mínima.

### Lantano (III)

Al adicionar una gota de la disolución de lantano sobre el reactivo paladiazó III se origina un abundante precipitado azul turquesa, que se disuelve tanto en  $\text{AcH-AcNa}$  como en  $\text{ClAcH-ClAcNa}$  originando en ambos casos un complejo soluble, de color azul-añil, bastante contrastado con respecto a los blancos correspondientes.

La reacción observada entre el o-p-arsenazo III y el lantano es semejante a la obtenida con el Ytrio, produciéndose un complejo soluble de color violeta oscuro, si la reacción se realiza en  $\text{AcH-AcNa}$ ; mientras que en medio  $\text{ClAcH-ClAcNa}$  no se forma este complejo, o lo hace en menor extensión.

El reactivo paladiazó I no reacciona en ninguno de los dos medios con este elemento.

### Cerio(III)

El comportamiento de este catión con el paladiazó III es completamente semejante al del  $\text{La(III)}$ , obteniéndose en ambos medios un complejo de color azul añil.

El paladiazó I, en medio  $\text{AcH-AcNa}$ , da lugar, exclusivamente, a un ligero precipitado junto con el desarrollo de una coloración algo más violeta que la del blanco. En  $\text{ClAcH-ClAcNa}$  se puede considerar que no hay reacción ya que la diferencia de color entre blanco y muestra es muy pequeña.

El reactivo o-p-arsenazo III forma igualmente un complejo soluble de color morado, junto con un ligero precipitado de igual color, si el medio de trabajo es  $\text{AcH-AcNa}$ ; si el pH del medio donde se efectuaba la reacción disminuye se aprecia mucho peor la formación del mismo.

El ion  $Ce(IV)$  en concentración  $10^{-4}$  M decolora tanto al Paladiazio III, como al Paladiazio I y al o-p-arsenazo III, siempre que los reactivos se adicionen en el orden, reactivo-cación-medio tamponante, originándose en los tres casos, un ligero precipitado de color verdoso; este precipitado se mantiene tanto si el medio es  $AcH-AcNa$  como si es  $ClAcH-ClAcNa$ .

Ahora bien si el orden de adición es, cación-medio tamponante-reactivo, el Paladiazio III origina, si las reacciones se llevan a cabo en un medio  $AcH-AcNa$  un abundante precipitado de color azul en un líquido sobrenadante de igual color.

Los reactivos Paladiazio I y o-p-arsenazo III no originan precipitación, pero sí el desarrollo de un color muy semejante al blanco en el primer caso y morado ("blanco" violeta) en el segundo.

Si el pH es mas ácido ( $ClAcH-ClAcNa$ ) la reacción inicial es idéntica a la producida en el medio  $AcH-AcNa$  pero rapidamente evoluciona, decolorándose el reactivo y dando lugar al mismo tipo de reacción que se produce en el otro orden de adición

#### Praseodimio (III)

Los reactivos paladiazio III y o-p-arsenazo III tienen una reaccionabilidad este elemento muy semejante a la que tienen con el  $Ce(III)$ . El complejo paladiazio III- $Pr(III)$  que se forma en  $AcH-AcNa$  es de color azul claro, siendo de un color más oscuro si el pH del medio es más ácido; el sistema o-p-arsenazo III- $Pr(III)$  es morado en  $AcH-AcNa$ , mientras que en  $ClAcH-ClAcNa$  no hay formación de mismo. En todos los casos las reacciones obtenidas son bastante contrastadas.

El reactivo Paladiazio I no reacciona, en ninguno de los casos con este elemento.

Las reacciones que origina con los tres reactivos son semejantes a las reseñadas para el caso de Pr (III), con la única excepción de que el sistema paladiazo III-Yb(III) única mente se forma en AcH-AcNa, siendo su color azul-morado.

#### Torio (IV)

Con el paladiazo III se produce, en los dos medios áci dos en que se han realizado las reacciones, un abundante pre cipitado azul-morado quedando el líquido sobrenadante comple tamente incoloro.

Al adicionar la disolución de torio sobre el reactivo, paladiazo I (pH = 3-4) se observa la presencia de un volumi- noso precipitado rojo-granate quedando el líquido sobrenadan- te incoloro; este precipitado permanece insoluble en ClAcH- ClAcNa, mientras que en medio AcH-AcNa se disuelve, obbeniénd<sup>o</sup> dose un complejo soluble de color morado, poco contrastado con respecto al blanco.

El comportamiento del o-p-arsenazo III con el Th(IV) es análogo al del paladiazo I; a pH muy ácido (ClAcH-ClAcNa) se produce la precipitación del sistema formado, observánd<sup>o</sup> se un abundante precipitado morado; si el pH aumenta (AcH- AcNa) se percibe mucho peor la presencia de dicho precipita- do, originándose en su lugar un complejo soluble morado.

#### Uranio (IV)

El uranio en este estado de oxidación, no reacciona con el reactivo Paladiazo I; con el o-p-arsenazo III forma un complejo soluble de color morado, en los dos medios áci dos en que se ha llevado a cabo la investigación.

El reactivo paladizo III origina en AcH-AcNa, siempre que el orden de adición de las distintas disoluciones sea, primeramente el reactivo, segundo el catión y por último el medio, un precipitado morado permaneciendo el líquido sobre

cación-medio-reactivo no se observa dicha precipitación.

En medio ClAcH-ClAcNa se produce la precipitación en los dos órdenes de adición investigados.

#### Uranio (VI)

El U(VI) no reacciona con los reactivos paladiazos I y Paladiazos III; con el o-p-arsenazo III origina en los dos medios un complejo soluble de color morado, que se diferencia poco del color de los blancos respectivos.

#### Titanio (IV)

En ambos medios se produce con el reactivo paladiazos III, un abundante precipitado morado, permaneciendo el sobrenadante prácticamente incoloro.

El o-p-arsenazo III origina un complejo soluble de color morado en AcH-AcNa; a pH más ácido dicho complejo no se forma o lo hace en menor extensión.

El paladiazos I no forma con este catión ningún precipitado, ni complejo soluble, tanto si la reacción se realiza en medio AcH-AcNa como en ClAcH.

#### Titanio (III)

Este ión actúa decolorando a los tres reactivos, debido a su poder reductor, siempre que la concentración de estos no sea elevada; ahora bien si la concentración del reactivo es alta, el Paladiazos III y el o-p-arsenazo III forman en medio ClAcH-ClAcNa un abundante precipitado de color violeta quedando el sobrenadante incoloro.

En medio AcH-AcNa existe todavía la formación del hidróxido correspondiente, produciéndose una ligera adsorción sobre el mismo de ambos reactivos; pero en los dos casos las lacas originadas no son muy características, quedando los líquidos sobrenadantes muy coloreados del color

El reactivo Paladiazó I origina en medio ClAcH-ClAcNa una precipitación muy tenue y difícil de percibir; en medio AcH-AcNa no se observa la precipitación dado el carácter coloidal del hidróxido no existiendo la adsorción sobre el mismo de las moléculas del reactivo, en ningún orden de adición.

#### Zirconio (IV)

Los reactivos Paladiazó III y o-p-arsenazo III producen en medio ClAcH-ClAcNa un compuesto insoluble de color morado, permaneciendo el líquido sobrenadante completamente incoloro. Si las reacciones se realizan en medio AcH-AcNa la formación del precipitado es mucho menor.

El reactivo Paladiazó I origina tanto en AcH como en ClAcH un precipitado que se aprecia muy mal; siendo el color de la solución sobrenadante morado en el primer caso y semejante al del blanco si el medio es ClAcH-ClAcNa

#### Molibdeno (VI)

El Mo (VI) origina en medios AcH-AcNa y ClAcH-ClAcNa un complejo soluble, de color azul morado, con el reactivo paladiazó III

Los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazo III desarrollan con este elemento unas coloraciones idénticas a muy semejantes a las de los blancos respectivos, por este motivo se puede considerar que no se produce reacción.

#### Manganeso (II)

Este ión no produce ningún tipo de reacción apreciable en ninguno de los dos medios ácidos que han sido objeto de este estudio.

un precipitado azul, violeta o morado, según que el reactivo sea paladiazó III, paladiazó I ó o-p-arsenazo III, permaneciendo en todos los casos la solución sobrenadante intensamente coloreada de igual color que el del sólido formado.

#### Cobalto (II)

No existe ningún tipo de reacción apreciable entre este elemento y los reactivos paladiazó III, paladiazó I o o-p-arsenazo III, tanto si la reacción se realiza en medio AcH o en ClAcH.

#### Níquel (II)

Se comporta de forma analoga al Co (II), no originando ningún tipo de reacción.

#### Cobre (II)

El ión Cu (II) origina, en medio AcH-AcNa, un complejo soluble de color azul intenso con el paladiazó III; igualmente los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazo III dan lugar, en este medio, a la formación de complejos solubles de color violeta.

Si las tres reacciones se realizan en ClAcH-ClAcNa no se produce ningún tipo de fenómeno observable.

#### Zinc (II)

Este ión no reacciona, a este pH ácido, con ninguno de los tres reactivos.

#### Cadmio (II)

No existe ninguna reacción entre este ión y los reactivos investigados.

vos.

### Mercurio (I)

Se partió de una disolución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$  en medio nítrico, siendo la concentración en  $\text{Hg}_2^{2+}$   $10^{-2}$  M.

Al adicionar una gota de esta disolución sobre cada uno de los reactivos ( $\text{pH} = 2,0-2,5$ ) se produjo en los tres casos, la presencia de un abundante precipitado, que se disuelve posteriormante (tanto en  $\text{AcH-AcNa}$  como en  $\text{ClAcH-ClAcNa}$ ) no observándose en ese momento la existencia de ninguna otra reacción.

### Aluminio (III)

Este elemento origina, con el reactivo o-p-arsenazo III, en  $\text{AcH-AcNa}$ , un complejo soluble de color morado; la reacción es bastante más contrastada que la producida por el paladiazo I. En medio  $\text{ClAcH-ClAcNa}$  no se observa reacción alguna entre estos dos reactivos y el  $\text{Al(III)}$ .

El paladiazo III produce en los dos medios un ligero precipitado azul, que se percibe mejor a medida que transcurre el tiempo. Si se cambia el orden de adición (cación-medio-reactivo) hay que agitar mucho para que se produzca la precipitación si se trabaja en  $\text{AcH-AcNa}$ , mientras que en  $\text{ClAcH}$  no se origina ningún precipitado, en todos los casos el líquido sobrenadante se mantiene del color del reactivo.

### Galio (III)

En la placa de gotas se observa la formación con el Paladiazo III, de un abundante precipitado azul, quedando el líquido sobrenadante practicamente incoloro, si la reacción se realiza en microtubo se aprecia mucho peor la precipitación, necesitándose un periodo mayor de tiempo para



El reactivo Paladiazó I da lugar a la formación, en ambos medios, de un ligero precipitado de color rojo en un líquido sobrenadante de igual color.

Por último el o-p-arsenazo III, origina en AcH-AcNa un tenue precipitado de un color más morado que el del reactivo; en ClAcH-ClAcNa la reacción que se produce es completamente semejante a la obtenida en el medio mencionado anteriormente, pero el color tanto del precipitado como de la solución es violeta muy semejante al color del blanco correspondiente.

#### Indio (III)

El comportamiento de este ión con los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazo III es análogo al del Ga (III).

El reactivo paladiazó III origina un abundante precipitado azul, que se observa muy bien tanto si la reacción se realiza en placa de gotas como en microtubo, permaneciendo en los dos casos el líquido sobrenadante incoloro.

#### Estaño (II)

Este ión tiene una gran tendencia a originar compuestos insolubles con los tres reactivos. Así el paladiazó III y el o-p-arsenazo III dan lugar a un voluminoso precipitado azul-morado y violeta, respectivamente, dicha precipitación se aprecia mejor en aquellos sistemas en que interviene el paladiazó III.

El reactivo paladiazó I produce también precipitación pero en muy pequeña extensión, no existiendo ningún desarrollo de color diferente del blanco.

#### Estaño (IV)

El estaño no reacciona con ninguno de los tres reac-

#### Plomo (IV)

Al adicionar la disolución del catión sobre los diferentes reactivos ( $\text{pH} = 6$ ) se produce un abundante precipitado, posiblemente debido a la formación de una laca de adsorción. Dicho precipitado se disuelve tanto en  $\text{AcH-AcNa}$  como en  $\text{ClAcH-ClAcNa}$ , no observándose ningún tipo de reacción en el caso de los reactivos Paladiazó I y o-p-arsenazó III.

El paladiazó III origina, únicamente en medio  $\text{AcH-AcNa}$ , un complejo soluble de color azul-añil.

#### Bismuto(III)

Los reactivos paladiazó I y o-p-arsenazó III no reaccionan con este elemento a los  $\text{pH}$  a los que se ha llevado a cabo la investigación. Con el paladiazó III se obtiene un precipitado violeta muy semejante al color del blanco correspondiente, permaneciendo el líquido sobrenadante intensamente coloreado de igual color.

#### Hierro (II)

Su comportamiento es semejante al del  $\text{Mn(II)}$ , no observándose la existencia de ningún tipo de reaccionabilidad entre este ión y los diferentes reactivos.























	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color
Li (I) $\text{CO}_3\text{Li}_2 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$			○	○	○
Be (II) $\text{Cl}_2 \text{ Be}$ $10^{-2} \text{ M}$	○	▲ violeta rojizo	▲ morado ●	○	○
Mg (II) $\text{MgO} + \text{NO}_3\text{H}$ $10^{-2} \text{ M}$	○	○	△ morado violaceo	□ violeta	●
Ca (II) $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$			▲ violeta	△ morado	▲ morado violaceo
Sc (III) $10^{-2} \text{ M}$	●	●	■ violeta	○	○
Y (III) $10^{-2} \text{ M}$	○	▲ rojo violaceo	■ violeta	□ violeta	●
La (III) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$	○	○	■ morado	□ violeta	●
Ce (III) $10^{-2} \text{ M}$	○	●	△ ● morado	□ morado	■
Ce (IV) $10^{-2} \text{ M}$	● (1)	$\text{R} + \text{C} + \text{M} \rightarrow (1)$ ○ $\text{C} + \text{M} + \text{R}$	$\text{R} + \text{C} + \text{M} \rightarrow (1)$ ■ violeta $\text{C} + \text{M} + \text{R}$	$\text{R} + \text{C} + \text{M} \rightarrow (1)$ ■ morado $\text{C} + \text{M} + \text{R}$	$\text{R} + \text{C} + \text{M} \rightarrow (1)$ ○
Pr (III) $\text{ClH} 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	○	○	■ violeta	□ morado	●
Yb (III) $\text{ClH} 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	○	○	■ violeta	□ violeta	●
Th (IV) $(\text{NO}_3)_4\text{Th} - \text{NO}_3\text{H}_2\text{N}$ $10^{-2} \text{ M}$	■ rojo granate	▲ morado violaceo	● marrón rojizo	●	●
U (IV) 1 mg./ml.	○	○	▲ violeta ●	○	○
U (VI) $\text{UO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	○	○	△ morado ●	○	○

	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color
Ti (III) $\text{Cl}_3\text{Ti}$ $10^{-2}$ M	•		○	□ verde	•		•	
Ti (IV) $\text{SO}_4\text{TiO}-\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ $10^{-2}$ M	○		○	• violeta	○		○	
Zr (IV) $(\text{NO}_3)_4\text{Zr}$ $10^{-2}$	•		▲ morado •	□ violeta	○		○	
V (IV) 1 mg./ml.				○	○		○	
V (V) $\text{VO}_3\text{NH}_4$ 1 mg./ml.				○	○		○	
Cr (III) 0.5 mg./ml.				○	○		○	
Mo (V ó IV) $10^{-2}$ M				○	○		(1)	
Mo (VI) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$ $10^{-2}$ M	○		○	○	○		○	
Mn (II) $\text{SO}_4\text{Mn}$ $10^{-2}$ M	○		○	▲ violeta	▣ rojo violeta		•	
Re (II) $\text{NO}_3\text{H}$ 0.2N $10^{-2}$ M				○	○		○	
Fe (II) $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ $10^{-2}$ M	○		○	□ violeta oscuro	▣ verde		▣ verde	
Fe (III) 1 mg./ml.	•		•	□ rojo violeta	•		•	
Co (II) $10^{-2}$ M	○		○	△ morado	□ violeta		▣ violeta	
Ni (II) $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ $10^{-2}$ M	○		○	△ morado	□ morado		□ morado	

CATION	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color
Cu (II) SO <sub>4</sub> Cu 10 <sup>-2</sup> M	o	△ violeta	▣ morado	●	o
Zn (II) SO <sub>4</sub> Zn 10 <sup>-2</sup> M	o	o	▲ violeta	o	o
Cd (II) SO <sub>4</sub> Cd 10 <sup>-2</sup> M	o	o	▲ violeta	□ violeta (2)	o
Hg (II) HgO+NO <sub>3</sub> H 10 <sup>-2</sup> M	o	o	o	o	o
Al (III) NO <sub>3</sub> H 0.1 M 10 <sup>-2</sup> M	o	▲ violeta rojizo	□ violeta	o	o
Ga (III) 10 <sup>-2</sup> M	●	●	□ rojo pardo	o	o
In (III) 10 <sup>-2</sup> M	●	●	□ rojo pardo	o	o
Tl (I) NO <sub>3</sub> Tl-10 <sup>-2</sup> M			o	o	o
Ge (IV) GeO <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M			o	o	o
Sn (II) Cl <sub>2</sub> Sn 10 <sup>-2</sup> M	●	●	o	o	o
Pb (II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb 10 <sup>-2</sup> M	o	o	▣ rojo pardo C+M+R	o	o
Bi (III) 0.1 mg./ml	o	o	o	o	o

- o ..... No hay reacción ó bien no tiene importancia  
 ● ..... Ligera precipitación  
 △ ..... Complejo soluble contrastado  
 ▲ ..... Complejo soluble poco contrastado  
 □ ..... Laca característica  
 ▣ ..... Laca dudosa  
 □ ..... Precipitación medio ácido  
 (1) ..... Decoloración del reactivo  
 (2) ..... Se forma mejor en NaOH de conc. < 0.1 N








































	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color
Li (I) $\text{CO}_3\text{Li}_2 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$					o		o		o	
Be (II) $\text{Cl}_2\text{Be}$ $10^{-2} \text{ M}$	o		▲ morado violaceo	△ morado ●	▲ morado violaceo		o		o	
Mg (II) $\text{MgO} + \text{NO}_3\text{H}$ $10^{-2} \text{ M}$	o		o	△ violeta oscuro	□ violeta		●		●	
Ca (II) $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$				△ violeta oscuro	▲ morado		▲ morado		▲ morado	
Sc (III) $10^{-2} \text{ M}$	■ morado		■ morado	▧ morado	o		o		o	
Y (III) $10^{-2} \text{ M}$	o		△ morado	● morado	□ morado		●		●	
La (III) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$	o		△ violeta oscuro	▧ azul morado	□ morado		▧ violeta		▧ violeta	
Ce (III) $10^{-2} \text{ M}$	o		△ morado ●	△ morado ●	▧ morado		▧ morado		▧ morado	
Ce (IV) $10^{-2} \text{ M}$	● (1)		$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$ ▲ $\text{C} \cdot \text{M} \cdot \text{R}$	$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$ ▧ violeta $\text{C} \cdot \text{M} \cdot \text{R}$	$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$ □ morado $\text{C} \cdot \text{M} \cdot \text{R}$		o		$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$ o	
Pr (III) $\text{ClH} \text{ } 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	o		△ morado	▧ morado	□ violeta		□ violeta		□ violeta	
Yb (III) $\text{ClH} \text{ } 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	o		△ morado	▧ morado	□ morado		□ morado		□ morado	
Th (IV) $(\text{NO}_3)_4\text{Th} - \text{NO}_3\text{H}_2\text{N}$ $10^{-2} \text{ M}$	■ morado		△ morado ●	▧ morado	●		●		●	
U (IV) 1 mg./ml.	△ morado violaceo		△ morado violaceo	△ azul morado ●	o		o		o	
U (VI) $\text{UO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0.1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	▲ morado violaceo		▲ morado violaceo	△ morado grisaceo ●	o		o		o	




























































	reacci. Col.	de r. Color	de r. Color	de r. Color	de r. Color
Ti (III) Cl <sub>3</sub> Ti 10 <sup>-2</sup> M	 violeta	•	 Verde	•	•
Ti (IV) SO <sub>4</sub> TiO-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N 10 <sup>-2</sup> M	o	 morado	 morado • morado  C+M+R	o	o
Zr (IV) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Zr 10 <sup>-2</sup> M	 morado	 morado •	 violeta	o	o
V (IV) 1 mg./ml			o	o	o
V (V) VO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> 1 mg/ml			o	o	o
Cr (III) 0.5 mg./ml			o	o	o
Mo (V o IV) 10 <sup>-2</sup> M			o	o	(1)
Mo (VI) Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (N H <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> 10 <sup>-2</sup> M	o	o	o	o	o
Mn (II) SO <sub>4</sub> Mn 10 <sup>-2</sup> M	o	o	 morado violeta	 rojo pardo	•
Re (II) NO <sub>3</sub> H 0.2 N 10 <sup>-2</sup> M			o	o	o
Fe (II) 10 <sup>-2</sup> M	o	•	 morado	 verde	 verde
Fe (III) 1 mg./ml	 morado	 morado	 violeta	•	•
Co (II) 10 <sup>-2</sup> M	o	o	 morado	 morado	 morado
Ni (II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni 10 <sup>-2</sup> M	o	o	 morado	 morado	 morado

	tipo de r.	Color	tipo de r.	Color	tipo de r.	Color	tipo de r.	Color
Cu (II) SO <sub>4</sub> Cu 10 <sup>-2</sup> M	o		△ violeta oscuro	▤ azul morado	▲ morado ●		▲ morado	
Zn (II) SO <sub>4</sub> Zn 10 <sup>-2</sup> M	o		o	△ morado	o		o	
Cd (II) SO <sub>4</sub> Cd 10 <sup>-2</sup> M	o		o	▲ violeta	▤ morado violaceo		o	
Hg (II) HgO+NO <sub>3</sub> H 10 <sup>-2</sup> M	o		o	o	o		o	
Al (III) NO <sub>3</sub> H 0.1 M 10 <sup>-2</sup> M	o		△ violeta azulado	□ violeta	o		o	
Ga (III) 10 <sup>-2</sup> M	●		▲ morado ● violaceo	□ violeta	o		o	
In (III) 10 <sup>-2</sup> M	●		●	□ violeta	o		o	
Tl (I) NO <sub>3</sub> Tl 10 <sup>-2</sup> M				o	o		o	
Ge (IV) GeO <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M				o	o		o	
Sn (II) Cl <sub>2</sub> Sn 10 <sup>-2</sup> M	■ violeta		■ violeta	▤ violeta	o		o	
Pb (II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb 10 <sup>-2</sup> M	o		o	▤ morado □ c+m+r	o		o	
Bi (III) NO <sub>3</sub> H 0.1 mg./ml	o		o	o	o		o	

- o.....Reacción poco importante ó bien no existe reacción  
 ●.....Ligera precipitación  
 △.....Complejo soluble contrastado  
 ▲.....Complejo soluble poco contrastado  
 □.....Laca característica  
 ▤.....Laca dudosa  
 ■.....Precipitación en medio ácido  
 (1).....Decoloración del reactivo



	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color	Tipo de r. color
Li (I) $\text{CO}_3\text{Li}_2 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$			o	o	o
Be (II) $\text{Cl}_2\text{Be}$ $10^{-2} \text{ M}$	o	 azul morado	 morado	o	 violeta
Mg (II) $\text{MgO} + \text{NO}_3\text{H}$ $10^{-2} \text{ M}$	o	o	 azul intenso	 azul	•
Ca (II) $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$			 azul intenso	 azul intenso	 azul
Sc (III) $10^{-2} \text{ M}$	 azul morado	 azul morado	 azul C+M+R	o	o
Y (III) $10^{-2} \text{ M}$	 azul morado	 azul morado	 azul C+M+R	 azul	•
La (III) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{ClH}$ $10^{-2} \text{ M}$	 azul añil	 azul añil	 azul verdosa	 azul	•
Ce (III) $10^{-2} \text{ M}$	 azul añil	 azul añil	 azul verdosa	 azul	•
Ce (IV) $10^{-2} \text{ M}$	• (1)	$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$  azul C+M+R	$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{M} \rightarrow (1)$  azul fuerte C+M+R	• (1)	• (1)
Pr (III) $\text{ClH} 0,1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	 azul oscuro	 azul claro	 azul verdosa C+M+R	 azul	•
Yb (III) $\text{ClH} 0,1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	o	 azul morado	 azul añil C+M+R	 azul	•
Th (IV) $(\text{NO}_3)_4\text{Th} - \text{NO}_3\text{H}_2\text{N}$ $10^{-2} \text{ M}$	 azul morado	 azul morado	 violeta	•	•
U (IV) 1 mg./ml.	 azul morado	 azul morado	 azul	o	o
U (VI) $\text{UO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 0,1 \text{ M}$ 1 mg./ml.	o	o	 azul	o	o

	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color	tipo de r.	color		
Ti (III) Cl <sub>3</sub> Ti		violeta		azul		azul				
Ti (IV) SO <sub>4</sub> TiO-SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N 10 <sup>-2</sup> M		morado		morado		azul morado				
Zr (IV) (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Zr 10 <sup>-2</sup> M		morado		morado		violeta oscuro				
V (IV) VO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> 1 mg./ml.										
V (V) VO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> 1 mg./ml.										
Cr (III) 0,5 mg./ml.										
Mo (V ó IV) 10 <sup>-2</sup> M								(1)		
Mo (VI) Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> 10 <sup>-2</sup> M		azul morado		azul morado						
Mn (II) SO <sub>4</sub> Mn 10 <sup>-2</sup> M						azul morado		azul morado		rojizo
Re (II) 10 <sup>-2</sup> M										
Fe (II) 10 <sup>-2</sup> M						azul verdoso		verde		verde
Fe (III) 1 mg./ml.		azul		azul		morado				
Co (II) 10 <sup>-2</sup> M						azul intenso		azul		azul
Ni (II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni 10 <sup>-2</sup> M						azul intenso		azul		azul

CATION	Tipo color de r.	Tipo color de r.	Tipo color de r.	Tipo color de r.	Tipo color de r.
Cu (II) SO <sub>4</sub> Cu - 10 <sup>-2</sup> M	o	△ azul	□ azul	•	o
Zn (II) SO <sub>4</sub> Zn 10 <sup>-2</sup> M	o	o	□ azul	o	o
Cd (II) SO <sub>4</sub> Cd 10 <sup>-2</sup> M	o	o	□ azul morado	□ azul	o
Hg (II) HgO + NO <sub>3</sub> H 10 <sup>-2</sup> M	o	o	o	o	o
Al (III) NO <sub>3</sub> H 0.1 M 10 <sup>-2</sup> M	•	•	□ violeta C+M+R	o	o
Ga (III) 10 <sup>-2</sup> M	■ azul	■ azul	□ morado	o	o
In (III) 10 <sup>-2</sup> M	■ azul	■ azul	□ morado	o	o
Tl (I) NO <sub>3</sub> Tl 10 <sup>-2</sup> M			o	o	o
Ge (IV) GeO <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M			o	o	o
Sn (II) Cl <sub>2</sub> Sn 10 <sup>-2</sup> M	■ azul morado	■ azul morado	▨ azul morado	o	o
Pb (II) (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb 10 <sup>-2</sup> M	o	△ azul añil	□ azul C+M+R	o	o
Bi (III) 0.1 mg./ml.	•	•	o	o	o

o.....Reacción poco importante ó bien no existe dicha reacción.

•.....Ligera precipitación

△.....Complejo soluble contrastado

▲.....Complejo soluble poco contrastado

□.....Laca característica

▨.....Laca dudosa

■.....Precipitación en medio ácido

(1).....Decoloración del reactivo.

2.3.- Estudio de la sensibilidad analítica de las reacciones de formación de complejos solubles de mayor interés.

Este estudio se realizó en placa de gotas siguiendo la técnica mencionada en la sección II.3.1; es decir se fué diluyendo el catión y el reactivo, cuantas veces fuese necesario, hasta llegar a la mínima concentración de catión detectada, determinándose en ese momento la sensibilidad de la reacción en función de su pD.

2.3.1.- Reacciones en hexametilentetramina 2,5 M

De aquellas reacciones que se detallan en el apartado III.A.2.1., se eligieron las más interesantes desde el punto de vista de su mayor contraste, con objeto de poder investigar su sensibilidad analítica. Esta investigación se realizó con vistas a una posible utilización de dichas reacciones en estudios complexométricos y espectrofotométricos.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla VI, pudiéndose concluir que el reactivo Toron es el que muestra una reaccionabilidad y el que exhibe las reacciones menos sensibles. Los reactivos paladiazó I, arsenazo I, paladiazó III y o-p-arsenazo III se comportan de un modo muy semejante, siendo el arsenazo III el que origina reacciones de mas alta sensibilidad.

Como ya se describió en el apartado correspondiente se puede destacar la casi total falta de reaccionabilidad del Tl(I), que únicamente origina una reacción observable con el arsenazo III; de igual modo se puede resaltar el hecho de que el Zr(IV) produzca en todos los casos un voluminoso precipitado de hidrólisis, dando lugar a una laca de adsorción característica y únicamente origine un cambio de color apreciable con los reactivos mono- y bis-azo- derivados del ácido cromotrópico sustituidos en orto-, pero no con los sustituidos en. "para-.

CATION	TORONA	ARSENATO I	PALADIAZO I	PALADIAZO III	ARSENATO III	0-p ARSENATO III
Be (II)	5,9	6,7	5,7	5,7	7,4	6,7
Mg (II)		6,6	6,3	6,6	7,0	6,6
Ca (II)	5,5	6,0	5,0	7,0	7,7	6,3
La (III)	3,5	6,2	5,5	6,5	7,3	5,8
U (VI)		6,1	4,6	4,6	6,6	6,1
Zr (IV)		5,0			5,0	
Mn (II)	5,3	6,2	5,6	6,4	6,9	5,6
Co (II)	5,7	4,9	6,2	6,7	6,5	5,8
Ni (II)		5,7	6,4	6,7	6,7-7,0 <sup>a</sup>	6,1
Pd (II)	5,4	5,7	5,3	6,2	6,5	5,9
Cu (II)	5,3	5,9	6,3	6,9	7,3-6,6 <sup>a</sup>	6,3
Zn (II)	5,8	5,1	6,1	6,6	6,8	5,8
Cd (II)		5,6	4,9	6,0	6,4	5,2
Al (III)		5,5	5,5	5,2	6,9	5,2
Tl (I)					5,0	

- Estudio realizado en Urotropina-ClO<sub>4</sub>H pH=7,0

en que interviene el arsenazo III por el color propio que adquiere el reactivo al diluirlo en este medio básico, se realizaron nuevamente las reacciones originadas por este reactivo a un pH más bajo, con objeto de disminuir este efecto; las sensibilidades obtenidas no se mejoraron en ningún caso, excepción hecha del sistema arsenazo III-Ni como se puede apreciar en la Tabla VI.

2.3.2.- Reacciones en medio ácido: ClAcH-ClAcNa (pH = 2,6)  
y AcH-AcNa (pH = 4,5)

Aquellas reacciones que se describen en el apartado III.A,2.2.3., que en lugar de originar un compuesto insoluble que era el hecho a investigar en aquel estudio, dieron lugar a un complejo soluble, fueron estudiadas desde el punto de vista de su sensibilidad; dicha sensibilidad se expresó en términos del pD.

Estas reacciones se realizaron exclusivamente con los reactivos paladiazos I, paladiazos III y o-p-arsenazo III, que fueron los elegidos por su mayor tendencia a originar lacas y compuestos insolubles.

Los resultados que se observaron se encuentran reproducidos en la Tabla VII.

Paladiazos I

Este reactivo exhibe muy poca reaccionabilidad en los dos medios ácidos en que se ha estudiado, por este motivo, únicamente origina complejos solubles con los cationes: Be (II), Y(III), Th(IV), Zr(IV), y Cu(II), siempre que las reacciones se realicen en medio AcH-AcNa; mientras que si lo hacen en ClAcH-ClAcNa no hubo en ningún caso una diferencia de color apreciable entre el blanco y la muestra.

De todos los complejos reseñados anteriormente, es el sistema Cu-Paladiazos I el que presenta un mayor contraste, aunque su sensibilidad es muy pequeña, puesto que al diluir la disolución del catión diez veces ya no se observa la formación del mismo.

La reaccionabilidad de este reactivo es notablemente superior a la del Paladiazó I. Origina complejos solubles en medio AcH-AcNa, con los siguientes elementos: Be(II), Y(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Pr(III), Yb(III), Zr(IV), Mo(VI), Fe(III), Cu(II) y Pb(II). A medida que el medio es más ácido, disminuye la capacidad de reacción de este reactivo.

Los cationes Be(II), Zr(IV) y Fe(III) originan un precipitado junto con el desarrollo de una coloración que se diferencia muy poco del blanco correspondiente, sobre todo en el caso de Zr(IV).

### o-p-Arsenazo III

El reactivo o-p-Arsenazo III es posiblemente el que tiene mayor tendencia de los tres que se han investigado a originar complejos solubles en medio ácido, ya que el paladiazó I tiene una reaccionabilidad muy escasa y el paladiazó III tiende a formar compuestos insolubles. Al igual que los otros dos reactivos, la reaccionabilidad de este es mayor en medio AcH-AcNa que en ClAcH-ClAcNa.

Los cationes que originan complejos solubles son: Be(II), Y(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Pr(III), Yb(III), Th(IV), U(IV), U(VI), Ti(IV), Zr(IV), Fe(III), Cu(II), Al(III) y Ga(III).

El color de los sistemas o-p-Arsenazo III-Ga(III); o-p-Arsenazo III-Zr(IV) y o-p-Arsenazo III-U(VI) es tan semejante al blanco correspondiente, que no fue estudiada la sensibilidad de los mismos.

Los cationes Ce(III), Th(IV), Zr(IV), Fe(III) y Ga(III) dan lugar a la formación de compuestos insolubles junto con la aparición en el líquido sobrenadante de una coloración mas o menos semejante a la del blanco respectivo.

## 2.4. Estudio de la sensibilidad analítica de las reacciones de precipitación de mayor interés

## PALADIAZO III

## PALADIAZO I

## o-p ARSENAZO III

CATION

AcH-AcNa

ClAcH-ClAc  
Na

AcH-AcNa

ClAcH-ClAc  
Na

AcH-AcNa

ClAcH-ClA  
Na

Be (II)

5,5

Y (III)

La (III)

&gt; 4,5

&gt; 4,5

4,5

&gt; 4,5

Ce (III)

4,3

&gt; 4,3

4,3

Ce (IV)

4,5

4,5

4,7

4,7

Pr (III)

4,2

&gt; 4,2

5,2

4,8

Yb (III)

4,5<sup>a</sup>4,5<sup>a</sup>

Th (IV)

&gt; 5,1

U (IV)

4,3

4,3

Ti (IV)

4,8 &lt; 3,8

Mo (VI)

Cu (II)

4,7

&gt; 4,7

4,6 &lt; 3,6

Al (III)

5,0

Pb (II)

<sup>a</sup> - Si se añade exceso de AcH-AcNa se destruye el complejo



Al igual que se investigó la sensibilidad de las reacciones en el caso de la formación de complejos solubles, se volvió a investigar la sensibilidad de las reacciones en el caso de que se formara un compuesto insoluble, expresándose en este caso la misma en microgramos absolutos de catión detectado.

Este estudio se realizó en placa de gotas y las reacciones se efectuaron exclusivamente en medios AcH-AcNa y en ClAcH-ClAcNa, ya que los precipitados formados en medios básicos se debían a la presencia de un hidróxido o sal básica del catión investigado. Dichos precipitados son capaces de originar una laca de adsorción más o menos característica. En estos casos no tiene interés hablar de la sensibilidad de la reacción, ya que esta se produce mientras se cumpla el pS del hidróxido correspondiente; cuando este no se alcanza, bien no hay reacción o bien, caso más frecuente, se origina un complejo soluble de color semejante al de la laca.

#### 2.4.1.- Reacciones en medio ClAcH-ClAcNa.

##### Paradiazo III

Este reactivo origina, en este medio, compuestos insolubles con los siguientes elementos: Sc(III), Ce(IV), Th(IV), U(IV), Ti(III), Ti(IV), Zr(IV), Fe(III), Ga(III), In(III), Sn(II) y Bi(III).

Las sensibilidades obtenidas para cada uno de los sistemas estudiados se encuentran resumidas en la Tabla VIII. Los elementos Ce(IV) y U(IV) no figuran en dicha Tabla, ya que el primero no forma compuesto insoluble, para una concentración  $10^{-3}$  M, sino que se obtiene un complejo soluble de color azul, calculándose en este caso su pD según se puede observar en la Tabla VII. El U(IV) únicamente da lugar a precipitación para una concentración de 1 mg/ml; si esta es de 0,1 mg/ml no se observa la presencia de precipitado aunque se añadan hasta 0.2 ml de la disolución del metal.

La reaccionabilidad de este reactivo es menor que la del Paladiazó III, originando precipitados o complejos poco solubles con el Th(IV) y en menor extensión con el Sc(III), Ce(IV), Ti(III), Zr(IV), Fe(III), Ga(III), In(III) y Sn(II).

Los compuestos insolubles obtenidos con el Sc(III), Ga(III) e In(III) dejan de producirse cuando las disoluciones iniciales de estos iones se diluyen a  $10^{-3}$  M. Los restantes resultados se encuentran recogidos en la Tabla VIII.

#### o-p-Arsenazo III

Este reactivo origina, principalmente, complejos insolubles o precipitados, con el Sc(III), Th(IV), Ti(III), Zr(IV) y Sn(II), en presencia de Ce(III), Ce(IV), Fe(III), Ga(III) e In(III) da lugar, igualmente, a precipitación, pero en menor extensión.

El Ce(III) y el Ga(III) en concentración  $10^{-3}$  M no originan ningún tipo de reacción en medio ClAcH-ClAcNa. El Ce(IV) a una concentración  $10^{-3}$  M ya no produce ningún compuesto insoluble y sí un complejo soluble, muy poco contrastado con el blanco, calculándose la sensibilidad de la reacción en términos de su pD. Los resultados de este estudio se encuentran recogidos en la Tabla VIII.

#### 2.4.2.- Reacciones en medio AcH-AcNa.

##### Paladiazó III

En este medio, este reactivo origina compuestos insolubles con el Sc(III), Ce(IV), Th(IV), U(IV), Ti(III), Ti(IV), Ga(III), In(III) y Sn(II). También se forman ligeros precipitados con el Be(II), Zr(IV), Fe(III), Al(III), y Bi(III).

Los cationes Be(II), Al(III) y U(IV) no originan ningún tipo de precipitación si se diluyen las disoluciones iniciales a  $10^{-3}$  M ( en el caso del U(IV) a 0,1 mg/ml) El Ce(IV), produce un complejo soluble, a una concentración  $10^{-3}$  M, calculándose en esta ocasión, la sensibilidad de la reacción en términos de su pD.

CATION	PARADIAZO III		PARADIAZO I		O-p ARSENAZO III	
	AcH-AcNa	ClAcH-ClAc Na	AcH-AcNa	ClAcH-ClAc Na	AcH-AcNa	ClAcH-ClAc
Sc (III)	1,80	1,80	> 1,24	> 2,24	2,70	2,70
Th (IV)	5,61	5,64		9,28	11,60	9,28
U (III)	> 11,97 < 4,79	> 11,97 < 4,79	11,97	11,97	11,97	11,97
Ti (IV)	2,30 R+C+M NO. C+M+R	2,39				
Zr (IV)	9,12	3,65	9,12	3,65	9,12	9,12
Fe (III)	2,0 R+C+M NO. C+M+R	2,0	> 5,0	5,0	4,0	4,0
Co (III)	2,49	3,48				
Mn (III)	3,75	3,75			10,0	10,0
Sn (IV)	17,80	17,80	23,74	23,74	23,74	23,74
Bi (III)	4,0	4,0				

### Paladiazó I

En este medio el Paladiazó I no origina ningún precipitado abundante, con ninguno de los cationes estudiados, pero sí forma un ligero precipitado con el Sc(III), Ce(III), Ce(IV), Ti(III), Zr(IV), Fe(III), Ga(III), In(III) y Sn(II).

El Sc(III), Ce(III), Fe(III), Ga(III), e In(III) no originan ningún tipo de reacción al trabajar con concentraciones  $10^{-3}$  en el ión. (0,1 mg/ml en el caso del Fe(III)). No obstante todos los resultados obtenidos se encuentran incluidos en la Tabla VIII.

### o-p-Arsenazó III

Este reactivo produce un abundante precipitado en AcH-AcNa con el Sc(III) y el Sn(II).

La precipitación se produce en mucha menor extensión en presencia de Th(IV), Ti(III), Zr(IV), Fe(III), Ga(III) e In (III).

Todos los resultados obtenidos con este reactivo se encuentran resumidos en la Tabla VIII.

Se trata de comprobar si los complejos estudiados anteriormente sobre la placa de gotas y que se encuentran detallados en el apartado III.A.2.1., se forman ahora sobre el papel de filtro, mediante el empleo del "ring-oven".

La aplicación se realizó según la técnica descrita en la sección II.3.2., y se estudiaron todos los complejos investigados en aquel momento con excepción de los de Zr(IV) y de Tl(I); posteriormente se incluyó también el catión Ga (III).

Los reactivos empleados fueron los mismos que se utilizaron en aquel estudio: Torona I, Arsenazo I, p-Arsenazo I, Arsenazo III, p-Arsenazo III y o-p-Arsenazo III.

Los cationes que mejor se han adaptado a esta técnica, han sido: La (III), U (VI), Al (III), Ga (III), Be (II), Cu (II) y en menor grado Ni(II), Mg (II) y Zn (II).

Al mismo tiempo de examinar la mejor o peor formación del complejo mediante la aplicación del horno circular, se observó, -apareciera o no el color del sistema-, la posible fluorescencia del mismo. Para ello se expuso el papel de filtro, tanto en estado húmedo como en estado seco bajo los rayos de una lámpara emisora de luz ultra-violeta.

En principio, ambos estudios ("ring-oven" y fluorescencia) se realizaron simultáneamente, pero posteriormente -dado el amplio margen de posibilidades que ofreció la investigación de la fluorescencia-, el trabajo se enfocó separadamente en esta última dirección, por ello se abandonó el estudio de la técnica del "ring-oven", intentándose llevar a cabo la formación del complejo mediante la adición de los diferentes compuestos directamente sobre el papel filtro.

Dado que el empleo del "ring-oven" se condicionó, exclusivamente a la búsqueda de sistemas fluorescentes hu-

eluir con  $\text{ClH}$ , que daba lugar al fenómeno de fluorescencia parásita.

2.6.- Ensayos previos sobre la posibilidad de valoración complexométrica de algunos cationes utilizando "arsenazos" en calidad de indicadores metalocrómicos.

De entre todas las reacciones descritas en el apartado III.A 2.1 se eligieron las de mejores características analíticas (contraste, estabilidad, sensibilidad, etc.) con objeto de poder utilizar el reactivo formador del sistema, como indicador metalocrómico en valoraciones del metal que utilizasen AEDT como agente valorante.

En este estudio no se pretendió poner a punto cada una de las valoraciones ensayadas, sino únicamente hacer un somero examen de cada una de ellas con el fin de seleccionar las más interesantes para que en posteriores investigaciones se pueda llevar a cabo su perfeccionamiento y puesta a punto final.

La técnica consiste en ir complejando con AEDT el catión a valorar utilizando como indicador el reactivo elegido, de modo que el cambio de color de la disolución se daba al paso del sistema Ind-metal al sistema AEDT-metal + Ind.

El procedimiento que se siguió en todos los casos fue el siguiente: En un vaso de 50 ml se añaden 2,5 ml de urotropina 2,5 M ( $\text{pH} = 8,5$ ), posteriormente se diluye con unos 25 o 30 ml de agua destilada y a continuación se adicionan unas cuantas gotas de la solución indicadora, por último se añade una cantidad determinada del catión a valorar que ha oscilado según los casos entre 2,5 - 13 mg, comenzándose seguidamente la valoración con AEDT hasta que se produzca el viraje final, observándose como se efectúa este, es decir, si el cambio de color se produce de un mo

raje (adición de una o varias gotas de solución valorante) y del contraste existente entre el color del complejo antes del punto de equivalencia (complejo catión-indicador metalocrómico) y después de producirse el mismo (complejo generalmente incoloro cation-AEDT con liberación del indicador metalocrómico) La resultante de todas estas observaciones definirá las características mas o menos satisfactorias de la valoración complexométrica ensayada.

Tambien se comprueba si el método -almenos en una primera aproximación- es cuantitativo; para ello se supuso que la estequiometría de todos los complejos AEDT-metal formados, era 1 : 1 y sobre esta base se hicieron los cálculos pertinentes para comprobar si el gasto de la solución valorante coincide con el gasto teórico necesario para determinar una cantidad conocida de catión.

Los resultados obtenidos sen encuentran resumidos en la Tabla IX.

#### 2.6.1.- Valoración de Ni (II) .

Los sistemas Paladiazó III-Ni(II), Paladiazó I-Ni(II), Arsenazó III-Ni(II) y o-p-Arsenazó III-Ni(II) se eligieron por presentar inicialmente unas buenas características analíticas en cuanto a contraste de color, sensibilidad, etc.

Se valoran en todos los casos 9,8 mg de Ni(II), realizándose el estudio en Urotropina 2,5 M. (pH = 8,5) y en algunas ocasiones en Urotropina-ClO<sub>4</sub>H (pH = 7,0) con el fin de intentar mejorar el viraje observado.

En todos los casos al ir añadiendo el agente valorante valorante (EDTA), se produjo el desenmascaramiento de los sistemas formados en principio, dejando en libertad el indicador metalocrómico.

jo es muy paulatino, lo que hace que el indicador cambie de color de manera progresiva pasando por toda la gama de colores intermedios que van desde el inicial al final; por ello la apreciación del punto equivalente se hace muy imprecisa.

El cambio de tonalidad, en el caso de utilizar Paladiazó I va desde un color inicial violeta a un color final rosa; con el fin de comprobar si se podría mejorar el viraje se repitió la valoración en medio Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  (pH = 7,0) pero no se consiguió ninguna mejora apreciable.

En el caso del o-p-Arsenazo III el cambio de color obtenido va desde un azul-morado a un violeta.

Cuando se emplean como indicadores los reactivos Paladiazó III o Arsenazo III se observan unos cambios de color muy nítidos y contrastados.

Ambos sistemas Paladiazó III-Ni(II) y Arsenazo III-Ni(II), se desenmascararon estequiométricamente con la adición de AEDT liberando bien al Arsenazo III o bien al Paladiazó III, adquiriendo entonces la solución el color rosa o morado propio del indicador en este medio de trabajo.

Los ensayos se realizaron en Urotropina 2,5 M (pH=8,5) y Urotropina 2,5 M- $\text{ClO}_4\text{H}$  (pH = 7,0); en el caso del sistema Paladiazó III-Ni(II) se mejoró notablemente el viraje al trabajar a pH = 7,0 aunque momentos antes de la obtención del punto final comienzan a aparecer unos tonos intermedios que perturban ligeramente la apreciación del término de la valoración.

Otros estudios simultáneos llevados a cabo en este mismo Dpto (4) demostraron que efectivamente el pH óptimo de la valoración se encuentra dentro del intervalo 7,0-7,5 y que el punto equivalente de la misma se mejora visualmente si la realización se efectúa en caliente, a temperatura que no sobrepase los 40°C; por encima de este valor el complejo no se forma totalmente.



tudiados, obteniéndose un cambio neto contrastado que va desde un color azul a un color rosa fuerte. Otros estudios realizados simultáneamente en el mismo Departamento (4) de mostraron que el viraje se produce claramente en medio Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ , mientras que en medio Biftalato-Ftalato se obtiene un cambio de color muy progresivo, se eligió como pH óptimo 6,0 y al igual que el sistema Paladiazó III-Ni(II) el viraje se vió favorecido por la temperatura.

#### 2.6.2.- Valoración del Mn (II).

Los ensayos previos para la valoración complexométrica de este elemento se realizaron a dos pH diferentes Urotropina 2,5 M (pH = 8,5) y Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  (pH = 7,0).

Se eligieron como reactivos que en un principio podían ser utilizados como indicadores metalocrómicos, el Arsenazo III y el Paladiazó III, ya que ambos originaban complejos suficientemente sensibles y contrastados y por otro lado de una estabilidad inferior al existente entre este elemento y el AEDT.

En el caso de utilizar como indicador el Paladiazó III tanto si se trabaja a pH = 8,5 como a pH = 7,0 se produce un viraje que se adelanta considerablemente sobre el gasto teórico del agente valorante, necesario para determinar una cantidad conocida de Mn (II). Este hecho hizo que no fuese viable valorar Mn(II) con AEDT empleando Paladiazó III como indicador.

Si la valoración se realiza en presencia de Arsenazo III, el color inicial azul-morado pasa a rosa fuerte, pero el cambio de color a los distintos pH a que se realizó la determinación, se efectúa de una manera paulatina, de modo que en cada gota de AEDT que se adiciona se va notando una mayor intensidad de color, hasta llegar a un máximo que corresponde al punto equivalente, por este motivo existe una gran imprecisión en el establecimiento del punto final de la valoración.

2,5M (pH = 8,5). Los posibles indicadores metalocrómicos que se ensayaron fueron el Arsenazo III y el Paladiazó III.

En ambos casos se produce el desenmascaramiento, de los complejos formados inicialmente por el EDTA, pero los cambios de color observados sobre todo al utilizar Paladiazó III son poco precisos, pasando del color inicial al final de forma muy paulatina. Si se emplea Arsenazo III, el viraje se aprecia mejor ya que aunque dé un color inicial azul-morado pasa a un rosa fuerte a través de tonalidades violetas; el color final se observa con la adición de 1 ó 2 gotas de EDTA estimándose por ello que con una práctica adecuada podría llevarse a cabo esta valoración.

Estudios paralelos (4) demostraron que en medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  no resulta posible la valoración de sales de Cd(II) utilizando Arsenazo III como indicador, puesto que el consumo de AEDT no es reproducible, ni correcto, dada la imprecisión con que se observa el viraje del mismo.

#### 2.6.4.- Valoración de Zn (II) .

Este elemento se comporta de forma completamente semejante al Cd (II), dando un viraje aceptable si se emplea Arsenazo III para detectar el punto final de la valoración y muy poco preciso y reproducible en el caso de que se utilice Paladiazó III.

#### 2.6.5.- Valoración de $\text{UO}_2^{++}$

Los ensayos se efectuaron en Urotropina 2,5 M (pH=8,5)

Las reacciones que se eligieron por tener una mayor sensibilidad fueron las obtenidas con el Arsenazo III, Arsenazo I y con el o-p-Arsenazo III; en ninguno de los tres casos se produjo el desenmascaramiento del complejo reactivo-cación al añadir AEDT, por lo que no se produce ningún

métrica del  $\text{UO}_2^{++}$  utilizando cualquiera de los indicadores mencionados anteriormente, aunque pone de manifiesto la estabilidad de los complejos formados, ya que el AEDT no es capaz de desplazarlos.

#### 2.6.6.- Valoración de Co (II)

Al igual que en los casos anteriores se trabajó en Urotropina 2,5 M (pH = 8,5), se valoraron 5 mg de Co(II) y se investigó la posibilidad de utilizar como indicadores el Paladiazó III y el Arsenazo III por ser estas las reacciones que mayores posibilidades habían ofrecido en el estudio previo.

En ambos casos se produjo, al ir adicionando el agente valorante, el desenmascaramiento estequiométrico del complejo con la consiguiente liberación del indicador metalocrómico utilizado.

La valoración de Co (II) empleando Paladiazó III se lleva a cabo de forma poco satisfactoria dando virajes poco precisos y reproducibles puesto que el paso del color azul claro inicial al violeta-rosáceo final se hace de una forma paulatina, lo que impide ver un cambio de color neto.

Si se emplea Arsenazo III el cambio de color se realiza de una forma muy clara; de un color inicial azul algo violeta se pasa a un rosa fuerte, realizándose el viraje en un intervalo de adición de AEDT de 1 ó 2 gotas. Esta valoración presenta por ello un gran atractivo en cuanto a su perfeccionamiento y aplicación.

#### 2.6.7.- Valoración de La (III)

Este elemento se valoró utilizando cuatro indicadores diferentes: Arsenazo III, Paladiazó III, Arsenazo I y

En todos los casos se produjo un gasto de AEDT que coincidía con el esperado teóricamente para lograr una valoración estequiométrica, produciéndose por lo tanto la liberación del indicador en el punto equivalente correspondiente a una valoración con AEDT.

A diferencia de lo observado para los demás cationes, en este caso los cuatro indicadores ensayados dan lugar a la producción de unos virajes muy nítidos y contrastados.

Los cambios de color advertidos y las características del viraje en cada una de las valoraciones son las siguientes:

a) En la valoración de La (III) por AEDT utilizando Arsenazo III como indicador del punto final de la misma, se observa un color inicial azul claro debido al sistema Arsenazo III-La (III) que se desenmascara estequiométricamente con la adición de AEDT pasando a un color rosa fuerte, correspondiente al color del indicador en el medio de trabajo.

El viraje se observa de una forma muy neta, pasando primeramente a violeta que sin precisar de nuevas adiciones de AEDT, pasa a rosa fuerte; este hecho parece demostrar la existencia de una cinética algo lenta en la reacción producida, lo que permite sospechar la posibilidad de realizar la determinación elevando la temperatura, mejorándose así, probablemente, la apreciación del punto final.

b) Si el indicador empleado es el Paladiazo III, el cambio de color va desde el azul claro a un morado; aunque dichos colores están dentro de la misma gama, se observa muy bien el paso de uno a otro, ya que este se produce en un intervalo de adición de AEDT de 1 a 2 gotas.

c) La posibilidad de valorar La(III) con AEDT utilizando Arsenazo I como indicador es muy interesante, ya que existe un gran contraste entre los colores inicial y final

d) En el caso de utilizar o-p-Arsenazo III como indicador el viraje que se observa es muy semejante al obtenido en el caso de emplear Arsenazo I, existiendo una gran diferencia de color entre el inicial (azul-morado) y el final (rosa fuerte). El cambio de color se produce de una forma neta mediante la adición de una sola gota de AEDT.

#### 2.6.8.- Valoración de Mg(II)

El Mg (II) forma en la zona de pH comprendida entre 8 y 11, tanto con el Arsenazo III como con el Paladiazó III, un complejo de color azul morado y azul claro, respectivamente. Ambas reacciones exhiben un gran contraste y sensibilidad, pareciendo en un principio adecuadas para su utilización en valoraciones complexométricas.

El estudio se realizó en Urotropina 2,5 M (pH = 8,5) y se observó que si bien en ambos casos se producía el desplazamiento por el AEDT del sistema Ind-Mg (II), el cambio de color se originaba muy progresivamente, no pudiéndose establecer en un momento dado de una manera precisa el punto de equivalencia.

Investigaciones paralelas, que se llevaron a cabo en el Departamento (4) confirmaron estos hechos y ampliaron el estudio en el caso del sistema Paladiazó III-Mg(II), demostrando que si la valoración se efectúa en medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  (pH = 11), el viraje se produce cuantitativamente de una manera brusca y contrastada, siendo el cambio de color de azul a rosa. Este hecho permitió poner a punto un método nuevo de valoración complexométrica de Mg(II). (103)

#### 2.6.9.- Valoración de Ca(II)

Se valoraron con AEDT, en Urotropina 2,5 M (pH = 8,5) 2,5 mg de Ca (II), utilizando como indicadores el Arsenazo III, Paladiazó III y o-p-Arsenazo III.

El viraje observado al utilizar Arsenazo III como indicador se produce de una forma nítida y brusca, desde un color azul a un color rosa fuerte; después de cada adición de AEDT aparece una tonalidad rosa, que desaparece con la agitación.

Los sistemas Paladiazó III-Ca(II) y o-p-Arsenazo III-Ca(II) se desenmascaran con el AEDT, en el medio de trabajo elegido, de forma progresiva, dando cambios de color muy poco netos, no siendo reproducible el consumo de la solución de valorante necesario para llegar al punto final de la valoración.

Al igual que en el sistema Paladiazó III-Mg(II), se comprobó mediante la realización de estudios paralelos realizados en el Departamento (4); que el viraje tenía lugar de forma contrastada, nítida y estequiométrica, siempre que la valoración se efectuase en medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  ( $\text{pH} = 11$ ).

Una vez puesto a punto este nuevo método, estos investigadores lo aplicaron con éxito a la determinación cuantitativa de Ca(II) y Mg(II) (103) en una dolomita. En dicha aplicación se valoran estos elementos conjuntamente utilizando el paladiazó III como indicador metalcocrómico, posteriormente se valora únicamente el Ca(II) en presencia de Mg(II) sin más que precipitar este último con NaOH, dando lugar a una laca de adsorción de tipo ternario, Paladiazó III-Mg(OH)<sub>2</sub>-Ca(II), de color azul, valorándose del Ca(II) cuantitativamente cuando el precipitado suspendido pasa de azul a rosado, color este último debido a la formación de una laca Paladiazó III-Mg(OH)<sub>2</sub>.

Posteriormente y en el mismo departamento se ha realizado la valoración de Ca(II) en presencia de Mg(II) y de Ca(II) y Mg(II) conjuntamente con EGTA utilizando Paladiazó III como indicador metalcocrómico. (104).

Los sistemas Arsenazo III-Al(III) y Arsenazo III-Be(II) presentaron una gran sensibilidad y por ello se eligió este reactivo como posible indicador metalocrómico en la valoración complexométrica de dichos cationes.

Dada la alcalinidad del medio de trabajo (Urotropina 2,5 M; pH = 8,5) se producía la precipitación de los hidróxidos correspondientes, no pudiéndose llevar a cabo su determinación directa.

Se intentó subsanar el problema complejando con  $F^-$  ambos cationes y, posteriormente se procedió a su valoración añadiendo para ello unas gotas de indicador metalocrómico (Arsenazo III) con el fin de formar los complejos coloreados correspondientes. Se observó que en ninguno de los dos casos tenía lugar la formación de los complejos coloreados, debido a la mayor estabilidad que exhiben los complejos fluorurados, por lo que no se pudo llevar a cabo la determinación cuantitativa de estos elementos.

#### 2.6.11.- Valoración de Cu (II)

Este ión no se pudo valorar en Urotropina 2,5 M (pH = 8,5) ya que se originaba una suspensión debido a la hidrólisis del Cu(II), esta hidrólisis se siguió originando incluso al operar a pH = 7.

En estudios posteriores realizados en el Departamento (4) se comprobó que el pH óptimo para obtener la valoración complexométrica de Cu(II) es entre 5-6 en Urotropina- $ClO_4H$  (a pH superior se produce precipitación y a pH inferior interfiere el color propio del indicador) En estas condiciones el viraje se origina de forma muy satisfactoria en una sola gota, pasando de un color azul a violeta. La valoración se puede llevar a cabo igualmente en biftalato a un pH comprendido entre 3,75 y 5,35.

<u>Sistema</u>	<u>Características del viraje en el punto de equivalencia</u>			<u>Observaciones</u>
	<u>Transición de colores</u>	<u>Nitidez</u>	<u>Precisión</u>	
Ni(II)-paladiazó III	azul a morado	poco definido	insuficiente	rebajando el pH hasta 7 ( $\text{ClO}_4\text{H}$ ) se consigue mejorar algo la valoración (viraje en tres gotas de solución valorante).
Ni(II)-paladiazó I	violeta a rosado	muy impreciso	insuficiente	No se mejoran las características del viraje reduciendo el pH a 7
Ni(II)-o-p-arsenazo III	azul-morado a violeta	idem.	Idem.	
Ni(II)-arsenazo III	azul morado a rosa intenso	satisfactoria	en dos gotas	A medida que se va añadiendo AEDT la solución a valorar intensifica su color azul. A pH 7 el color inicial es mas azul manteniéndose idénticas las restantes características.
Cu(II)	-----	-----	-----	Se produce una suspensión debido a la hidrólisis del Cu(II) que origina incluso operando a pH 7, razón por la cual no se ensayó este sistema.
Mn(II)-paladiazó III	azul violeta	satisfactoria	satisfactoria	El viraje se produce prematuramente, lo que hace suponer que se forma un complejo de estequiometría diferente a 1:1.
Mn(II)-arsenazo III	azul morado a rosa intenso	poco definido	insuficiente	A pH 7 las características de la reacción son similares (viraje en 2-3 gotas).
Cd(II)-arsenazo III	azul morado a rosa intenso	poco definido	aceptable	La solución vira paulatinamente a medida que se añade AEDT, apreciándose el punto final satisfactoriamente en 1-2 gotas.
Co(II)-Arsenazo III	azul violeta a rosa fuerte	satisfactoria	satisfactoria	El viraje se aprecia con bastante nitidez en 1-2 gotas.
Co(II)-Paladiazó III	azul claro a violeta rosáceo	insatisfactoria	insatisfactoria	Viraje progresivo a través de toda una gama de coloraciones intermedias.
Cd(II)-paladiazó III	azul-morado a violeta	insatisfactoria	insatisfactoria	El viraje resulta muy progresivo a través de toda clase de coloraciones intermedias.



<u>Sistema</u>	<u>Características del viraje en el punto de equivalencia</u>			<u>Observaciones</u>
	<u>Transición de colores</u>	<u>Nitidez</u>	<u>Precisión</u>	
Zn(II)-arsenazo III	azul morado a rosa intenso	satisfactoria	satisfactoria	Viraje progresivo que se aprecia con bastante nitidez en 1-2 gotas
Zn(II)-paladiazó III	azul-morado a violeta	insatisfactoria	insatisfactoria	Viraje progresivo a través de una amplia gama de coloraciones intermedias
Zn(II)-paladiazó I	rosa-violáceo a rosa claro	insatisfactoria	insatisfactoria	La gran semejanza de colores inicial y final no permite apreciar el punto final.
U(VI)	---	---	---	Los complejos formados con el arsenazo III y o-p-arsenazo III son demasiado estables (el AEDT <sup>*</sup> no produce el desenmascaramiento del catión.
La(III)-arsenazo III	azul claro a rosa fuerte	satisfactoria	satisfactoria	El viraje se produce de forma muy nítida, pero se observa que la reacción es de cinética algo lenta
La(III)-paladiazó III	azul claro a morado	satisfactoria	satisfactoria	El viraje se produce con 1-2 gotas de AEDT
La(III)-arsenazo I	violeta a rosa claro	satisfactoria	satisfactoria	El viraje se produce de una forma precisa y neta.
La(III)-op-arsenazo III	azul-morado a rosa fuerte	satisfactoria	satisfactoria	Viraje muy contrastado y neto
Mg-Arsenazo III	azul morado a rosa	poco definido	aceptable	Viraje muy paulatino
Mg-paladiazó III	azul claro a violeta	poco definido	aceptable	Viraje muy paulatino
Ca-arsenazo III	azul a rosa fuerte	satisfactoria	satisfactoria	Viraje muy neto y contrastado
Ca-paladiazó III	azul violeta	insatisfactoria	insatisfactoria	El viraje se produce de forma paulatina y poco neta
Ca-o-p-arsenazo III	azul a violeta	insatisfactoria	insatisfactoria	

\* En realidad, en el caso de la valoración complexométrica del uranio, no es tanto la estabilidad de los diferentes complejos U(VI)-arsenazo como la inestabilidad del complejo U(VI)-AEDT, lo que hace este tipo de valoraciones irrealizables.

### gi3n espectral visible.

Se ha llevado a cabo un estudio de las caracteristicas espectrales que presentan los sistemas cuyas propiedades de reaccionabilidad quimica general (ensayos a la gota) han parecido mas satisfactorias, con el fin de juzgar acerca de su posible aplicabilidad a la determinaci3n espectrofotom3trica de los respectivos cationes, juzgando por los valores de los desplazamientos batocromicos y de los coeficientes de extinci3n molar mostrados por los espectros correspondientes a los sistemas complejos en cuesti3n, comparativamente con los reactivos cromog3nicos que intervienen en la formaci3n de los mismos.

Para este estudio preliminar se seleccionaron las mismas reacciones que habian resultado adecuadas para el estudio complexom3trico.

Se procedi3 a registrar el espectro de absorci3n en el visible de los complejos correspondientes a los sistemas seleccionados originados en exceso de cati3n.

La t3cnica a seguir fue la siguiente: En un matraz aforado de 10 ml se aaden 2 ml de Urotropina 2,5 M (pH=8,5), una cantidad de reactivo calculada para cada uno de ellos de modo que la concentraci3n final de ligando sea de  $2 \cdot 10^{-5} M$  y una cantidad apropiada de cati3n, para conseguir que la concentraci3n final resultante sea del orden de  $10^{-4} M$ , aforandose a continuaci3n hasta los 10 ml totales con agua destilada.

A partir de estos datos se puede deducir que las medidas se realizaron para una relaci3n metal/ligando = 5, ahora bien, si visualmente se observaba un cambio de color poco importante, se volvi3 a preparar otra muestra para un exceso de metal de 50, observandose entonces si el fen3meno que tenia lugar presentaba las caracteristicas apropiadas para la finalidad prevista.

450 y 675 nm, frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

En la Tabla X, se resumen los resultados mas significativos obtenidos para algunos de los distintos sistemas investigados.

### 2.7.1.- Complejos con el reactivo Arsenazo I

#### Sistemas formados con los iones Ca(II), Mg(II) y Mn(II)

Una vez formados los distintos complejos para las dos relaciones  $C_M/C_L = 5$  y  $C_M/C_L = 50$  indicadas no se observó visualmente una diferencia de color notable con respecto al color propio del reactivo en el medio de trabajo; por este motivo no se llevó a cabo el registro de los espectros correspondientes, puesto que dada la pequeña diferencia de color apreciada no podía existir un desplazamiento batocrómico importante.

#### Sistema Arsenazo I- $UO_2^{++}$

El complejo que se origina para una relación  $C_M/C_L = 5$  es de color azul morado. Al registrar el espectro del mismo se observa la presencia de un máximo de absorción a 595 nm, lo cual (fig 7) supone un desplazamiento batocrómico con respecto al del reactivo de  $\Delta\lambda = 95$  nm. El coeficiente de extinción molar para este sistema (supuesta la estequiometría ML) se ha visto que asciende a

$$\epsilon_{595} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l.}$$

#### Sistema Arsenazo I-La(III)

Se registró el espectro del complejo formado para una relación  $C_M/C_L = 5$ . El color del mismo es violeta-azul.

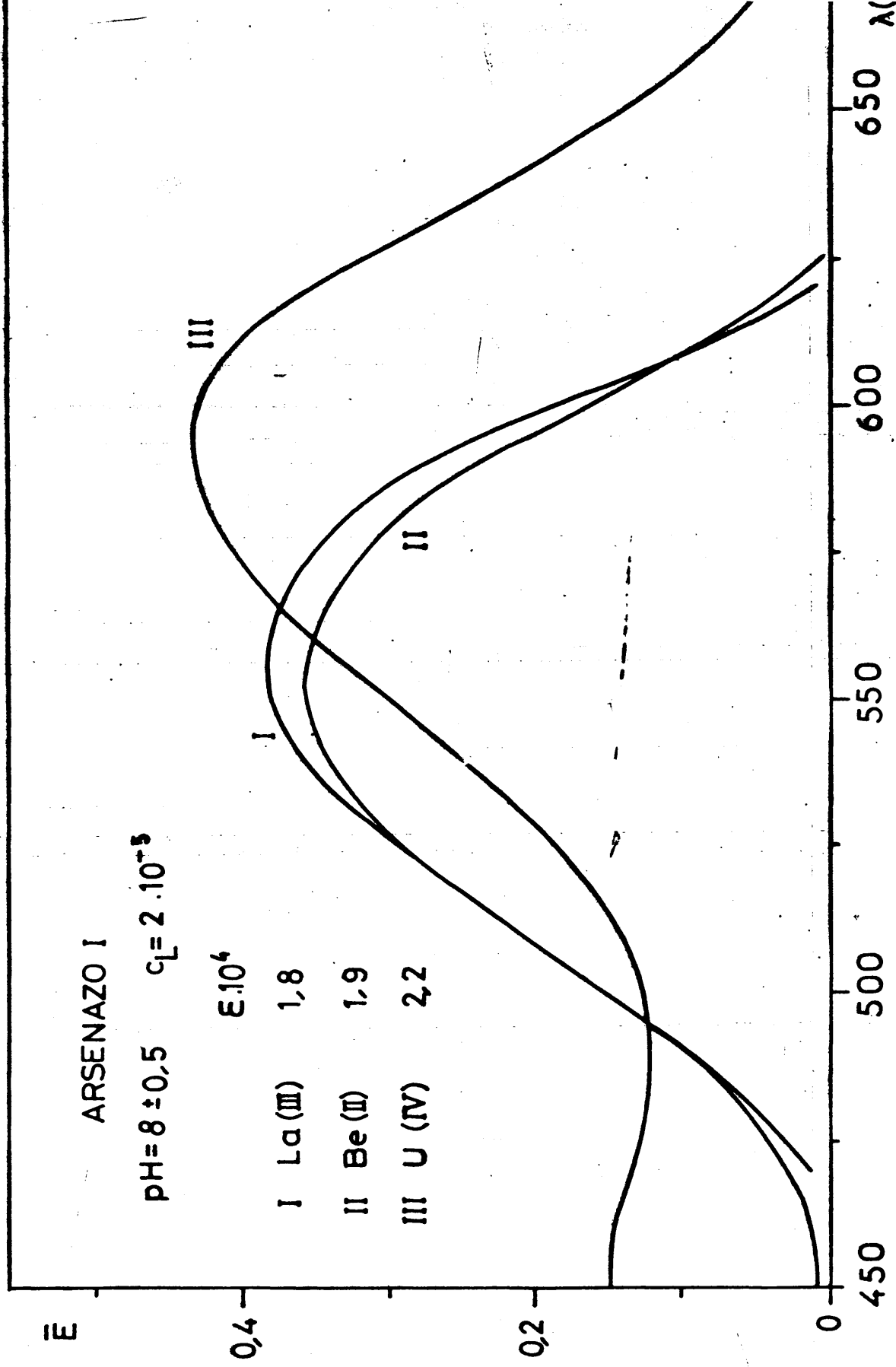


Fig 7

onda de 550 nm (Fig. 7) lo cual supone un desplazamiento cromático con respecto al reactivo muy pequeño  $\Delta\lambda = 50\text{nm}$ .

A partir de los datos de absorbancia obtenidos, así como de la concentración del complejo, supuesta inicialmente una estequiometría del tipo ML, se calculó la absorptibilidad molar del sistema, valor que ascendió a  $1,8 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ .

#### Sistema Arsenazo I-Be (II).

El registro de este sistema realizado en las mismas condiciones de pH, concentración y exceso de catión que el del sistema Arsenazo I-La(III) es completamente semejante al de este, presentando un máximo de absorción en la zona comprendida entre 550-560nm, diferenciándose exclusivamente en un ligero efecto hipocrómico con respecto a aquel. (Fig. 7)

### 2.7.2.- Complejos con el reactivo Paladiazó I.

#### Sistema Paladiazó I-Ni(II)

El complejo formado para una relación  $C_M/C_L = 5$ , siendo  $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , es de color violeta oscuro. Su espectro en la zona visible exhibe un máximo de absorción a una longitud de onda de 560 nm, (fig. 8) observándose un desplazamiento batocrómico de  $\Delta\lambda = 55 \text{ nm}$ , así como un ligero efecto hipercrómico con respecto al reactivo.

El cálculo del coeficiente de absorptibilidad molar realizado, supuesta una estequiometría del sistema de tipo 1:1, asciende a  $2,3 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$ .

#### Sistema Paladiazó I-Cu(II)

Tal como ya se indicó anteriormente el Cu(II) forma con el Paladiazó I un complejo, de color azul-violeta.

tro comprendida entre 450 y 675 nm, del sistema formado para una relación metal/ligando = 5 dió como resultado la presencia de un máximo de absorción a 555 nm (fig 8), que presenta un desplazamiento batocrómico con respecto al reactivo muy pequeño ( $\Delta\lambda = 50$  nm), el coeficiente de extinción molar, supuesta la estequiometría ML, asciende a  $1,9 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### Sistema Paladiazó I-Co(II)

En el estudio previo de reacciones a la gota se había observado que este elemento formaba con el Paladiazó I un complejo de color azul añil, en este medio de trabajo.

El estudio espectrofotométrico preliminar del sistema formado bajo condiciones de exceso de metal, se inició registrando el espectro de absorción del mismo, barriendo la zona comprendida entre 450 y 675 nm, frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

Los resultados experimentales obtenidos demostraron que la longitud de onda a la cual el complejo absorbe con un máximo de intensidad es a 545 nm (fig 8), lo cual supone un desplazamiento batocrómico con respecto al reactivo de  $\Delta\lambda = 40$  nm.

Aunque este  $\Delta\lambda$  es pequeño, el efecto hipercrómico que se observa es algo más acusado, correspondiéndole al máximo de absorción un valor  $\epsilon$ , calculado supuesta la estequiometría ML, de  $2,6 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### Sistema Paladiazó I-Zn(II)

El complejo originado en este medio es de color azul añil.

El espectro registrado es semejante, en cuanto a los valores de absorbancia obtenidos en el máximo de absorción

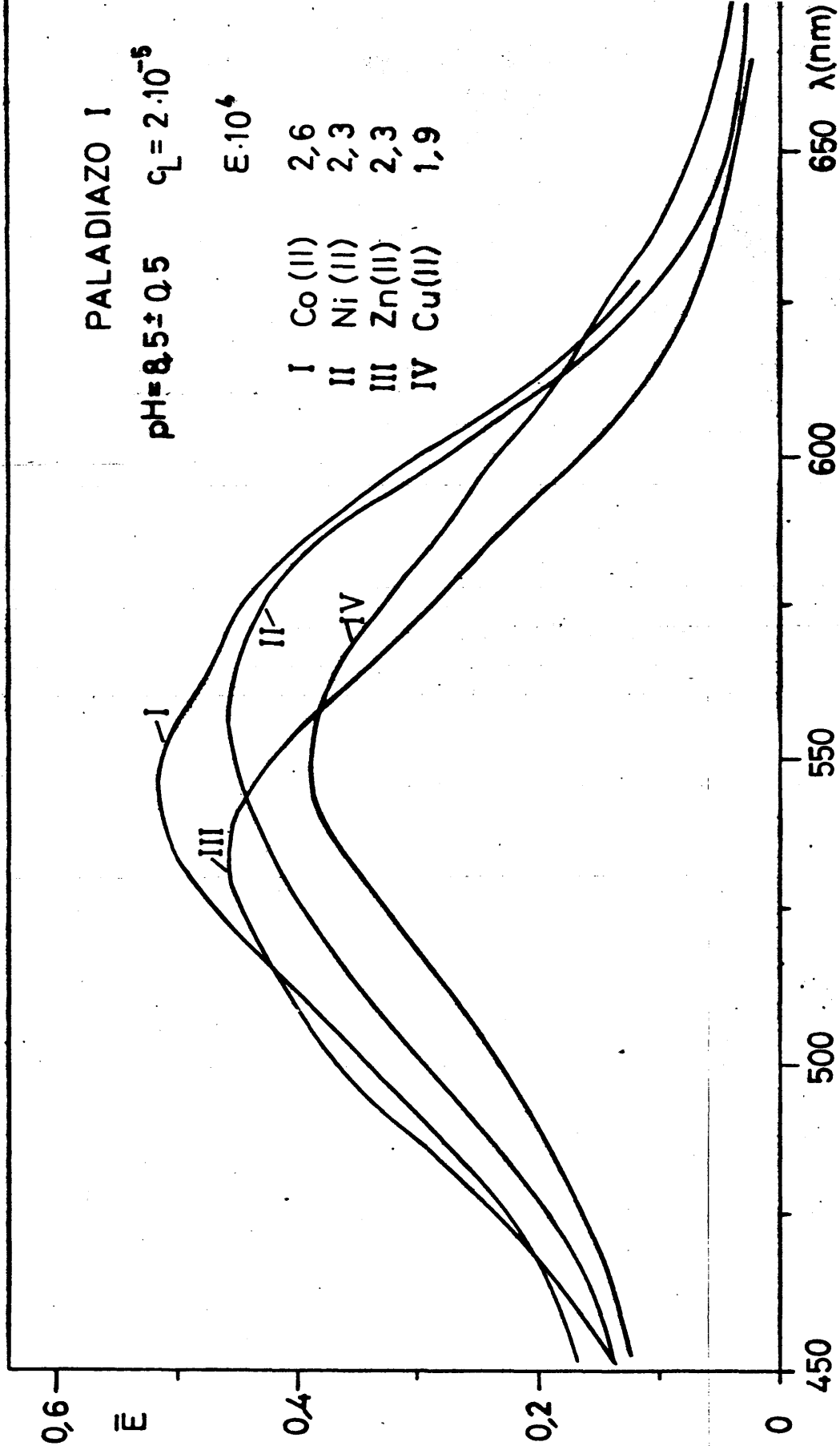


Fig 8

da hacia la zona del espectro más energética ( $\lambda=535$  nm) (fig. 8) no existiendo por lo tanto apenas desplazamiento batocrómico con respecto al máximo del reactivo ( $\Delta\lambda=505$ nm)

### 2.7.3.- Complejos con el reactivo Arsenazo III

#### Sistema Arsenazo III-Ni(II)

El complejo que forma el Arsenazo III con el Ni(II) es de color azul-violeta.

El espectro se registró para una relación metal/ligando = 5, dicho espectro exhibe un máximo a la longitud de onda de 560 nm, (fig.9) lo cual supone un desplazamiento batocrómico tan pequeño con respecto al reactivo ( $\lambda_{max}=540$ nm) que hace imposible la realización de un estudio más amplio de este sistema.

#### Sistema Arsenazo III-Cu(II)

Este complejo exhibió mejores características espectrofotométricas que el sistema Arsenazo III-Ni(II) ya que el máximo de absorción se encuentra a 585 nm (fig. 9), lo que supone un desplazamiento batocrómico de  $\lambda = 45$  nm.

Este sistema, dado que en un principio exhibía buenas características espectrofotométricas y estas eran susceptibles de mejora, fué estudiado detalladamente por otros investigadores en el mismo departamento (4,102).

En este estudio se comprobó que la zona óptima de pH está comprendida entre 5,75 -6,20 existiendo un ligero desplazamiento batocrómico de  $\Delta\lambda = 15$  nm, con respecto al registrado a  $pH \approx 8,5$ , lo que supone una gran mejora, ya que la absorbancia del reactivo a la  $\lambda$  óptima disminuye considerablemente.

El coeficiente de extinción molar que presenta el sistema, calculado a la longitud de onda óptima, es de



ARSENAZO III  
 $\text{pH} = 8,5 \pm 0,5$      $c_L = 2 \cdot 10^{-5}$   
 $\bar{E}$

	$E \cdot 10^4$
I Ni (II)	2,4
II Cu (II)	2,2
III Mn (II)	2,1

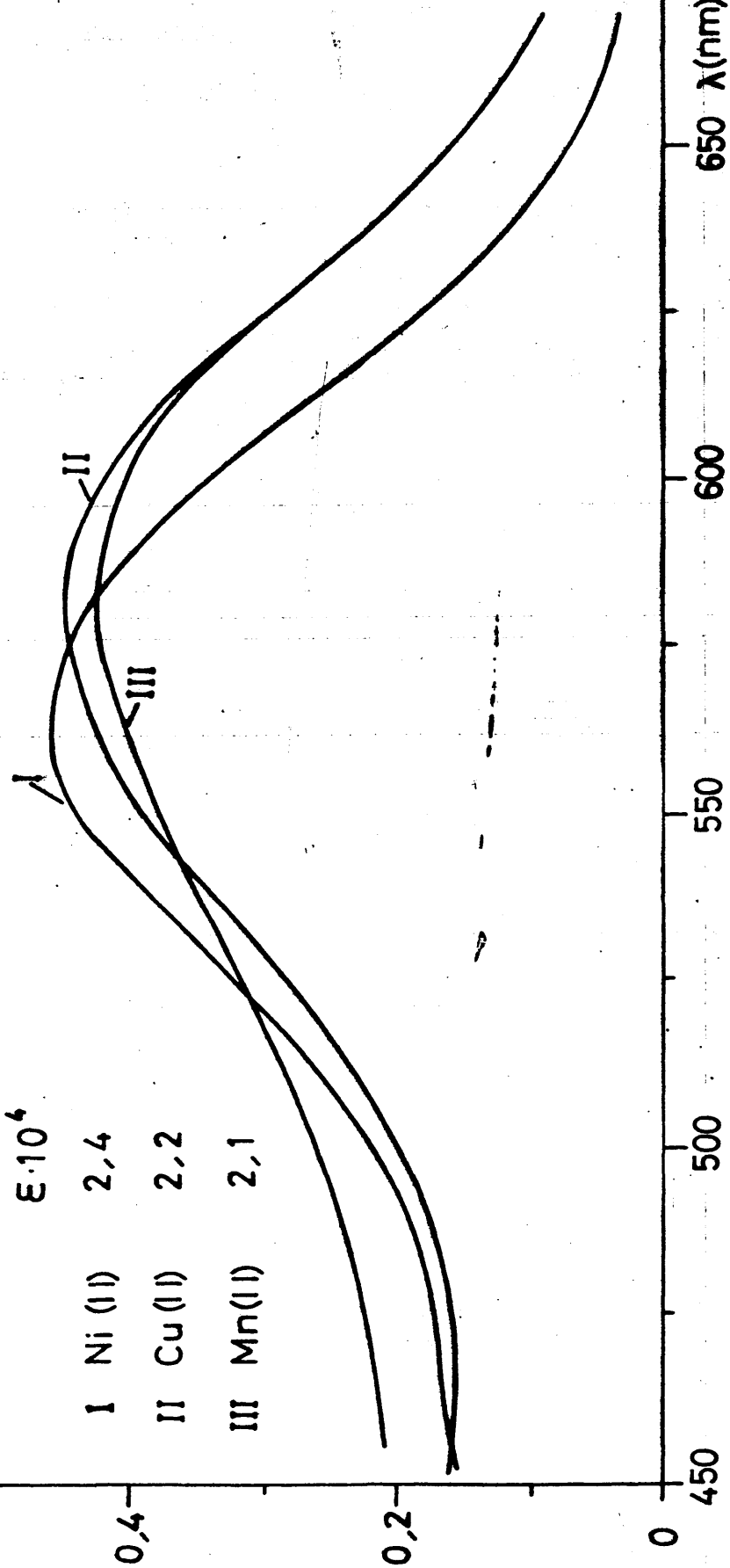


Fig 9

### Sistema Arsenazo III-Mn(II)

El registro del espectro de este complejo es muy semejante al de sistema Arsenazo III-Cu(II) presentado al pH de trabajo un máximo de absorción para una longitud de onda de 585 nm. (fig.9)

Los valores obtenidos de absorbancia presentan un ligero efecto hipocrómico con respecto al sistema mencionado anteriormente.

### Sistema Arsenazo III-Cd(II)

El Cd(II) forma a este pH y en este medio de trabajo (urotropina 2,5M) un complejo de color azul

Su espectro registrado en exceso de metal presenta un máximo de absorción a 590 nm con desplazamiento batocrómico con respecto al reactivo suficientemente acusado ( $\Delta\lambda = 50\text{nm}$ ) pero su efecto hipercrómico a la longitud de onda de máxima absorción no es muy notable; no siendo, por tanto, recomendable para llevar a cabo un estudio espectrofotométrico completo del mismo (Fig 10).

### Sistema Arsenazo III-Zn(II)

A pesar de que visualmente no se aprecia apenas diferencia entre los colores exhibidos por los sistemas Arsenazo III-Cd(II) y Arsenazo III-Zn(II), al realizar la representación de espectro obtenido al barrer la zona comprendida entre 450 y 675 nm, se observan peores características espectrales de este último complejo, puesto que la longitud de onda de máxima absorción, la presenta a 570nm, no existiendo apenas diferencia en cuanto a los valores máximos de la absorbancia que se han alcanzado. (fig 10).

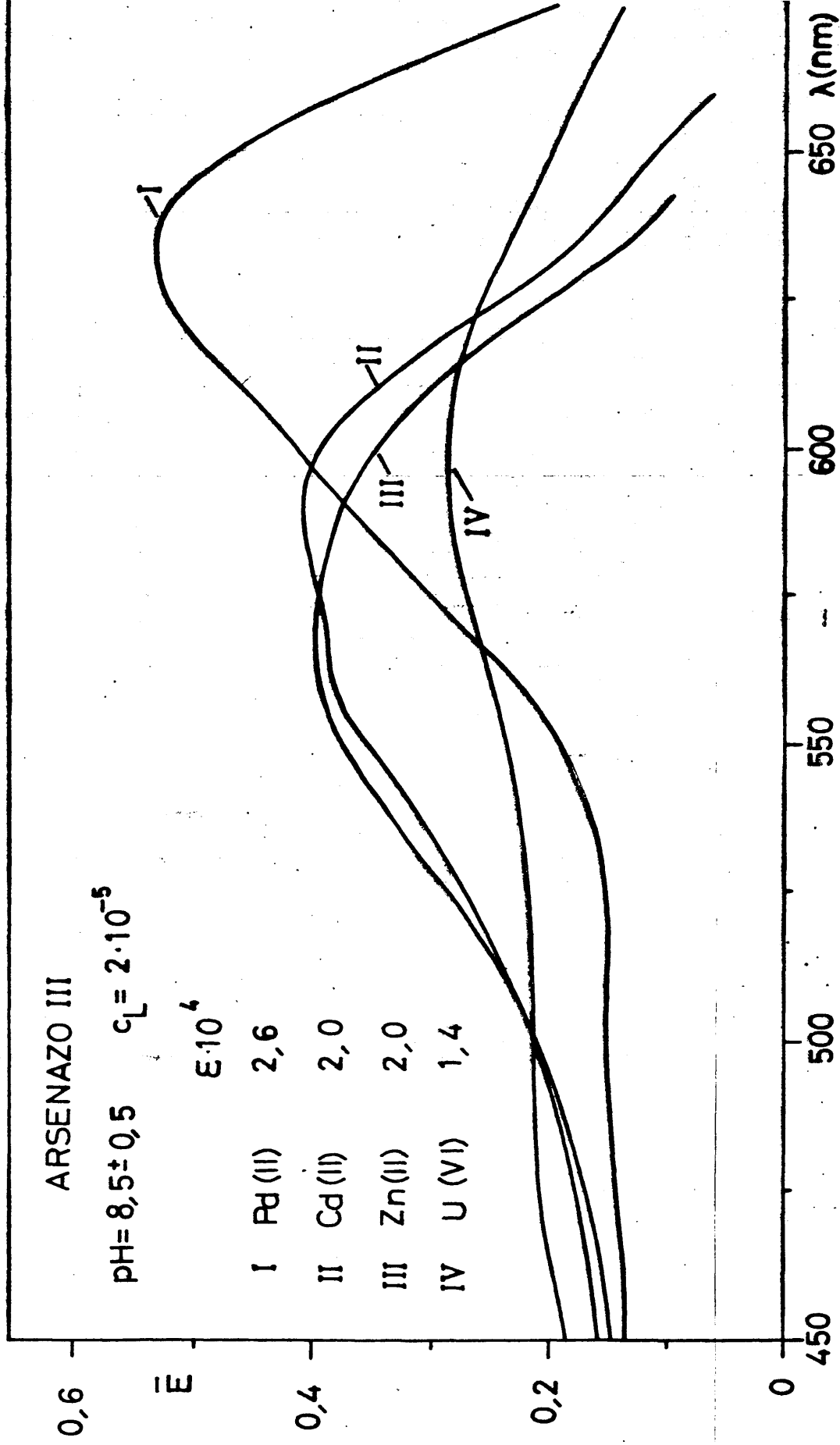


Fig 10

El registro del complejo azul turquesa que origina el Arsenazo III con el Pd (II) en Urotropina 2,5 M pH=8,5, presenta un muy acusado desplazamiento batocrómico ( $\Delta\lambda=95\text{nm}$ ) con respecto al reactivo, dando un máximo de absorción a 635 nm (fig 10); igualmente exhibe a esta longitud de onda un marcado efecto hipercrómico, todo lo cual lo hace muy apropiado para la realización de un estudio espectrofotométrico completo del mismo (27,28).

Supuesta una estequiometría ML, el coeficiente de extinción molar, en el pH de trabajo indicado, calculado a la  $\lambda$  máxima (635 nm) asciende a  $2,7 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### Sistema Arsenazo III- $\text{UO}_2^{++}$

El complejo formado entre el catión uranilo y el Arsenazo III es de color azul, siempre que la relación  $C_M/C_L$  sea baja ( $C_M/C_L = 5$ ); si el exceso en metal aumenta, el sistema originado es de color verde, pero simultáneamente se aprecia la aparición de un precipitado de hidrólisis por lo que el registro del espectro correspondiente se realizó para una relación metal/ligando pequeña.

Este sistema presenta un máximo de absorbancia para  $\lambda = 595 \text{ nm}$  (fig.10), correspondiendo a dicho valor un coeficiente de extinción molar, supuesta la estequiometría ML del orden de  $1,4 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Según datos bibliográficos (11,12) se sabe que el catión uranilo origina un medio ácido (pH = 1,5-2,0) un complejo azul verdoso, que exhibe dos máximos de absorción, uno primario para una longitud de onda de 655 nm y otro secundario para  $\lambda = 605 \text{ nm}$ . Dado el alto grado de sensibilidad de este complejo ( $\epsilon_{655} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) así como gran desplazamiento batocrómico existente entre los dos máximos de absorción correspondientes al complejo y al reactivo ( $\Delta\lambda = 115 \text{ nm}$ ) se puede considerar muy apto para la determina-

### Sistema Arsenazo III-Be(II)

Los ensayos previos habían demostrado la existencia de una reacción fuertemente contrastada y de alta sensibilidad entre este reactivo y el Be(II).

El registro espectrofotométrico del complejo formado en exceso de metal ( $C_M/C_L = 5$ ), dió como resultado la apreciación de dos máximos de absorción localizados a 570 y 600 nm, respectivamente con desplazamientos batocrómicos con respecto al reactivo de  $\Delta\lambda = 30$  nm para el secundario y de  $\Delta\lambda = 60$  nm para el primario. Asimismo se observa para este último máximo un ostensible efecto hipercrómico con respecto al reactivo. Supuesta una relación estequiométrica entre el metal y el ligando igual a 1:1, el coeficiente de extinción molar calculado a la longitud de onda del máximo de absorción primario asciendo a  $3,3 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Este complejo presenta por tanto, unas buenas características espectrales que lo hacen apto para la realización de un estudio espectrofotométrico completo del mismo, así como para la posible aplicación a la determinación de trazas de Be (II) en diferentes muestras. (Fig. 11)

### Sistema Arsenazo III-Ca(II)

La reacción originada en este sistema es muy semejante a la obtenida entre este mismo reactivo y el Be(II); observándose la aparición de un color azul intenso

El sistema se formó para una concentración de ligando de  $2,0 \cdot 10^{-5}$  M, siendo  $C_M/C_L = 5$ , midiéndose a continuación el valor de las absorbancias en la zona del espectro comprendida entre 450 y 675 nm.

Una vez registrado dicho espectro se observó la presencia de dos máximos, uno primario para  $\lambda = 600 \text{ nm}$  y otro secundario para  $\lambda = 650 \text{ nm}$ . (fig. 11)

# ARSENATO III

pH=8,0 ± 0,5     $c_L = 2 \cdot 10^{-5}$

		$\epsilon \cdot 10^4$
I	Be (II)	3,2 (600 nm)
II	Ca (II)	{ 2,5 (600 nm)
III	Mg (II)	{ 2,0 (650 nm)
IV	La (III)	2,3
		1,4

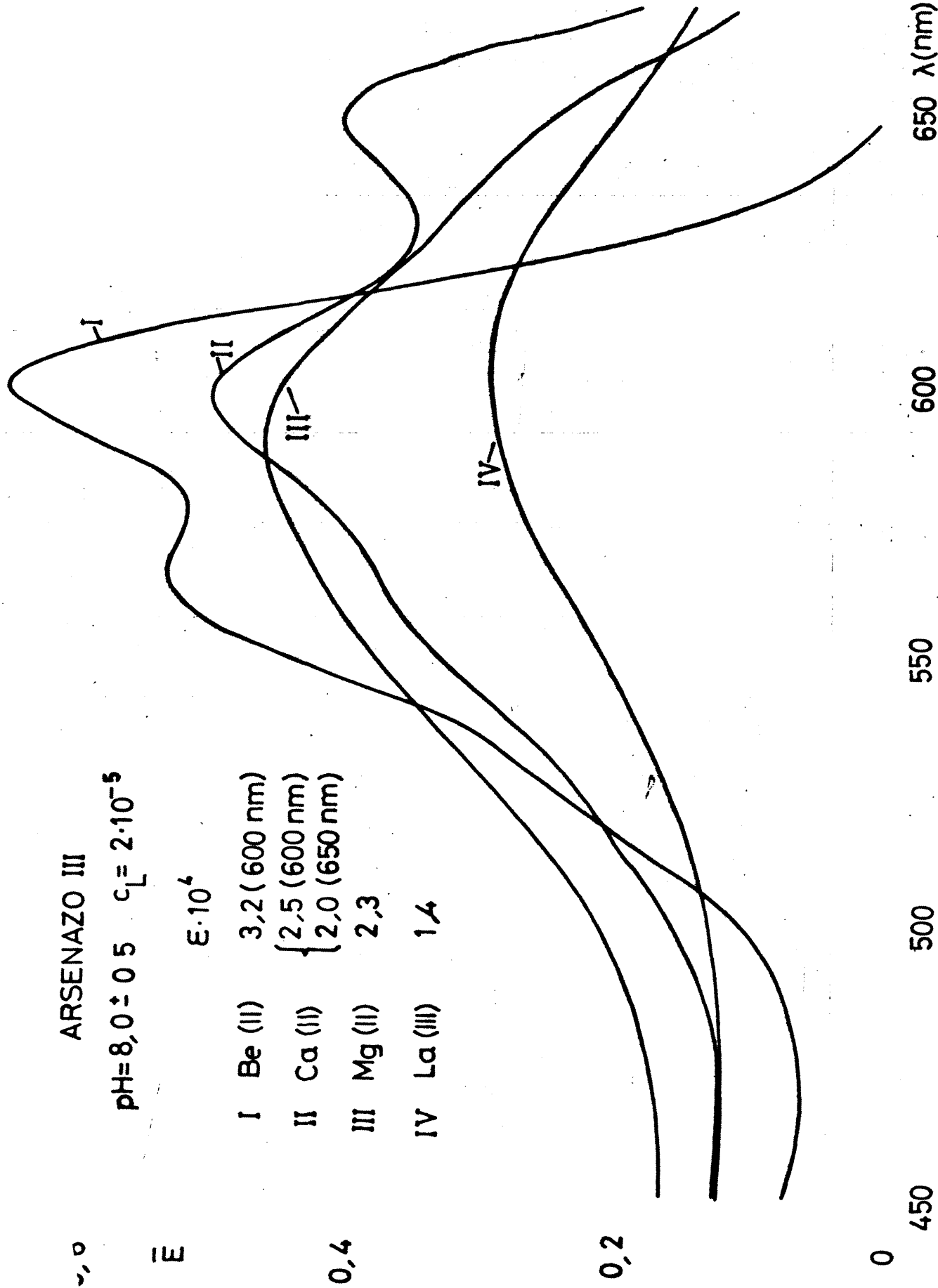


Fig 11

dado el gran desplazamiento batocrómico existente entre el máximo del reactivo y el máximo secundario de este sistema ( $\Delta\lambda = 110\text{nm}$ ), la absorbancia debida al reactivo libre (650 nm) es muy pequeña, si bien los coeficientes de extinción molar calculados  $\epsilon_{650} = 2,0 \cdot 10^4$  y  $\epsilon_{600} = 2,5 \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>. no resultan muy elevados.

#### Sistema Arsenazo III-Mg(II)

Si bien en el estudio previo realizado en la placa de gotas este catión dió lugar, al igual que los otros elementos alcalinotérreos investigados (Be y Ca) a una reacción muy contrastada, el espectro correspondiente a este sistema dió como resultado la aparición de un registro de muy inferiores características espectrales, puesto que el único máximo que exhibe aparece a una  $\lambda = 590 - 595$  nm, (fig. 11) lo cual supone un desplazamiento batocrómico muy inferior a los obtenidos para los otros dos alcalinoterreos ( $\Delta\lambda = 50 + 55$  nm) existiendo por tanto, a esta longitud de onda, un efecto hipercrómico pequeño con respecto al reactivo.

#### Sistema Arsenazo III-La(III)

Aunque en el estudio inicial de reacciones a la gota, esta reacción habia resultado de un gran contraste y sensibilidad, el registro del espectro del complejo formado en exceso de metal ( $C_M/C_L = 5$ ) no corrobora este hecho puesto que el único máximo de absorción que presenta ( $\lambda = 600\text{nm}$ ) exhibe un valor absorbancia muy bajo, existiendo poca diferencia entre dicho valor y el del reactivo a dicha longitud de onda. (fig. 11).

Posiblemente, al igual que ocurre con los sistemas Paladiazo III-Lantánidos (4,105), el hecho se deba a la alta disociación de estos sistemas en medio acuosos, lo cual obliga a trabajar en exceso muy considerable de metal ( $C_M/C_L = 10^2 - 10^3$ ).

Ambos sistemas no fueron registrados espectrofotométricamente, ya que, tanto si se trabaja en exceso de metal de 5, como de 50, no se observó visualmente una diferencia de color entre reactivo y complejo suficientemente contrastada como para que pudiera conllevar un desplazamiento cromático importante.

#### 2.7.4.- Complejos con el reactivo paladiazo III

##### Sistema Paladiazo III-Ni(II)

Visualmente se aprecia una notable diferencia de color entre este complejo y el reactivo; el registro de su espectro de absorción no corrobora la diferencia apreciada puesto que el valor alcanzado por la absorbancia ( $\lambda = 600\text{nm}$ ) es muy bajo, no existiendo apenas variación entre la absorbancia debida al reactivo y la debida al complejo. (Fig. 12)

Estudios posteriores realizados en el mismo Departamento (40) comprobaron la extraordinaria disociación del complejo en medios acuosos, lo que hacía necesario trabajar en grandes excesos de metal o de ligando para conseguir alcanzar el equilibrio. Este hecho obligó a realizar el estudio espectrofotométrico completo del mismo en medios hidroalcohólicos.

##### Sistemas paladiazo III-Mn(II) y Paladiazo III-Co(II)

Los complejos originados por el Mn (II) y el Co(II) con este reactivo son de color azul y azul turquesa, respectivamente.

El espectro que exhiben ambos sistemas es muy semejante, observándose la presencia de un solo máximo de absorción a la longitud de onda de 585-590 nm. (Fig. 12). Dado que al pH de trabajo, el reactivo todavía presente un máximo secundario a  $\lambda = 625\text{ nm}$ , la absorbancia del mismo



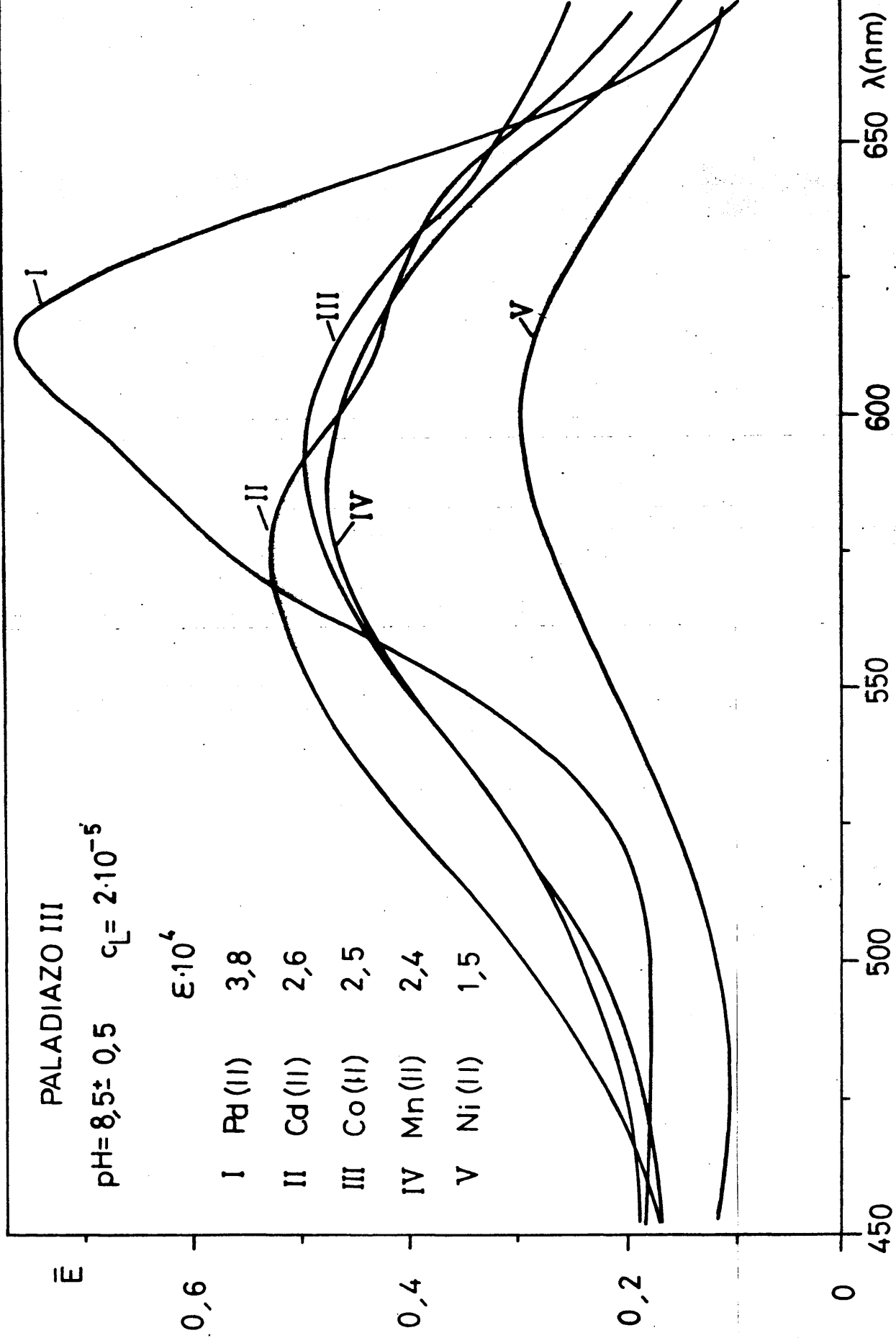


Fig 12

Los coeficientes de extinción molar, supuestas unas estequiometrías de tipo ML, ascienden a  $2,4 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  en el caso del sistema Paladiazó III-Mn(II) y  $2,5 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  en el caso del complejo Paladiazó III-Co.

#### Sistema Paladiazó III-Cd(II)

Las características espectrales del espectro del sistema formado en exceso de metal ( $C_M/C_L = 5$ ) y registrado a  $\text{pH} = 8,5$ , son bastante deficientes, puesto que existe un desplazamiento batocrómico muy ligero ( $\Delta\lambda = 35 \text{ nm}$ ) con respecto al máximo presentado por el reactivo, lo que hace que la absorbancia del reactivo libre, medida en el máximo de absorción del complejo sea considerable. (Fig-12).

El valor de  $\epsilon_{575}$  (supuesta estequiometría ML) asciende a  $2,6 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### Sistema Paladiazó III-Pd (II)

Esta reacción resultó ser extremadamente sensible, como se deduce del cálculo del coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{615} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , debido a estas características, así como al hecho de ser uno de los primeros complejos investigados de este reactivo (13) se propuso para el reactivo la denominación trivial de "Paladiazó III".

El espectro del complejo presenta el máximo de absorción a una longitud de onda de 615 nm, (Fig - 12) PEREZ-BUSTAMANTE ha realizado en este mismo Departamento estudios detallados de dicho sistema (13, 27,28).

#### Sistemas Paladiazó III-Ca(II) y Paladiazó III-Mg(II)

Ambos complejos, dado su elevado contraste con res-

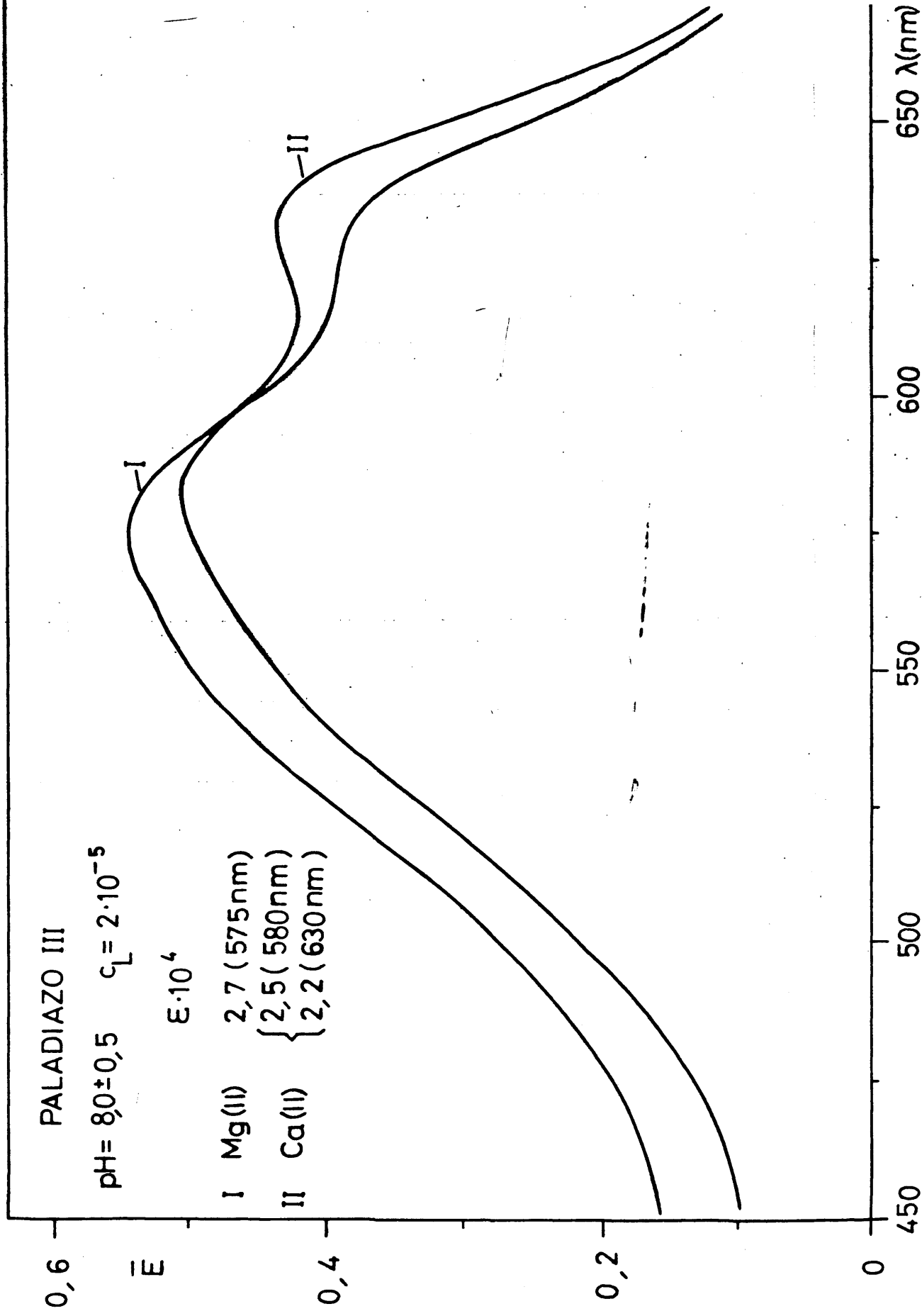


Fig 13

Los registros de los dos espectros mostraron la presencia de dos máximos de absorción, uno primario para  $\lambda = 580 \text{ nm}$  ó  $\lambda = 575 \text{ nm}$ , según se trate del sistema Paladiazoz III-Ca(II) o Paladiazoz III-Mg(II) y otro secundario para una longitud de onda de  $630 \text{ nm}$ ; este último coincide con el que exhibe el reactivo al pH de trabajo. (fig. 13)

Debido que a pH superiores a 9 ya no aparece este último máximo en el espectro de absorción, del reactivo, pareció conveniente realizar el estudio de los complejos en medios más alcalinos y para ello se registraron los espectros de los sistemas formados en medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ . Estos complejos, así originados, son de un color mas intenso que los formados en medio Urotropina  $2,5 \text{ M}$ .

Al observar ambos registros se aprecia la presencia de único máximo de absorción para una longitud de onda de  $595 \text{ nm}$ , mientras que el máximo secundario ha desaparecido al igual que lo hace el del reactivo.

Investigaciones mas completas más completas realizadas simultáneamente en el mismo Departamento (4,100) dieron como resultado la determinación del pH óptimo de formación de ambos complejos, siendo este de un valor de 11, en medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , así como de su estequiometría, resultando ser del tipo ML para los dos casos.

Aunque el desplazamiento batocrómico obtenido no era muy acusado, se producía, sin embargo, un efecto hipercrómico notable, observándose la máxima diferencia de absorbancia entre el reactivo y el complejo a la longitud de onda de  $630 \text{ nm}$  para el sistema Paladiazoz III-Ca(II) ( $\epsilon_{630} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .) y a  $620 \text{ nm}$ . para el sistema Paladiazoz III-Mg(II) ( $\epsilon_{620} = 2,3 \cdot 10^4$ ).

### Ca(II), Mg(II)

Este reactivo origina con estos tres elementos, tal y como se había visto en el estudio previo de reacciones a la gota, complejos de bajo contraste con respecto al reactivo, que muestran coloraciones violeta-rosáceo.

El registro de los tres complejos formados en exceso de metal ( $C_M/C_L = 5$ ) suministró unos espectros de muy malas características espectrofotométricas, con máximos de absorción en la zona comprendida entre 530 - 540 nm, lo cual supone unos desplazamientos batocrómicos muy pequeños con respecto al reactivo.

Por todo lo expuesto, no pareció aconsejable continuar el estudio espectrofotométrico del mismo, dadas las malas características espectrales que presenta.

### Sistemas o-p-Arsenazo III-Ni(II), Cu(II), y Mn(II).

Debido a que la concentración de reactivo a la que se trabaja ( $2,0 \cdot 10^{-5}$  M), no presentaba ninguno de los tres complejos apenas diferencia de color apreciable con respecto al color propio del reactivo, tanto si estos se habían originado en condiciones de un exceso de metal pequeño ( $C_M/C_L = 5$ ) o bien en un exceso mayor ( $C_M/C_L = 50$ ), no se registraron sus espectros por considerar, exclusivamente por apreciación visual, que los desplazamientos batocrómicos que se pudieran producir habrían de ser muy pequeños.

### Sistema o-p-arsenazo III-U(VI)

El complejo originado presenta un color violeta oscuro. El registro de su espectro realizado para una relación metal/ligando=5, presentó un máximo para una longitud de onda de 585nm. La sensibilidad del complejo, expresada en términos de su absorptibilidad molar (supuesta la estequiometría ML) resultó ser de  $1,7 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$

**MENTE SELECCIONADOS.**

<u>reactivo</u>	<u>Sistema</u>	<u>Catión</u>	<u>máx. (nm.)</u>	<u><math>\epsilon_{\text{máx.}} \times 10^4</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}</math>)</u>	<u>Observaciones</u>
arsenazo III		Ni(II)	560	2,45	Exceso catión/ligando = 5
		Cu(II)	585	2,23	Idem. Idem. Idem.
		Mn(II)	585	2,10	Idem. Idem. Idem.
		Cd(II)	590	2,04	Exceso Catión/ligando = 5
		Zn(II)	570	1,99	Idem. Idem. Idem.
		Pd(II)	635	2,65	Idem. Idem. Idem.
		U(VI)	595	1,40	Reacción de gran interés En gran exceso de Catión (x50) el color es verde intenso, precipitando el complejo rápidamente. Para un exceso menor (x5) el color es azul, mostrando también el sistema acusada inestabilidad.
Paladiazó III		Be(II)	600	3,30	Exceso catión/ligando = 5
		Ni(II)	600	1,47	Exceso catión/ligando = 5
		Mn(II)	585	2,38	Idem. Idem. Idem. = 25 (Complejo débil)
		Cu(II)	---	---	Aparece un precipitado por hidrólisis del Cu(II)
		Co(II)	590	2,46	Exceso Catión/ligando = 5
		Cd(II)	575	2,63	Idem Idem Idem
		Zn(II)	---	---	Complejo muy débil. En gran exceso de catión precipita $\text{Zn(OH)}_2$ por hidrólisis
paladiazó I		Pd(II)	615	3,80	Reacción de gran interés.
		Ni(II)	560	2,28	Exceso catión/ligando = 5
		Cu(II)	555	1,93	Idem. Idem. Idem.
		Co(II)	545	2,58	Idem. Idem. Idem.
		Zn(II)	535	2,28	Idem. Idem. Idem.
o-p-arsenazo III		U(VI)	585	1,69	Idem. Idem. Idem.
		Ni(II)			No se observa cambio importante de color incluso en presencia de grandes excesos de catión (50x). Complejos muy débiles.
arsenazo I		U(VI)	595	2,18	Exceso catión/ligando = 5
		La(III)	550	1,78	Exceso catión/ligando = 5
		Be(II)	550	1,93	Exceso catión/ligando = 5

nazos" utilizados, en preparados comerciales impuros o en mezclas de productos de síntesis de los reactivos.

Posee un gran interés la investigación de métodos de determinación analítica de estos compuestos azoicos, dada la gran dificultad existente para sintetizarlos puros. Este hecho se debe a que siempre, aparece en la obtención de los monoazoderivados una proporción del bisazoderivado correspondiente. Igualmente la posterior purificación de los mismos encierra una seria dificultad, puesto que dada la similitud entre los diferentes compuestos isómeros su comportamiento es muy semejante y resulta muy difícil obtener fracciones puras de cada compuesto, mediante métodos basados en separaciones (cromatografía, electroforesis) (8); existiendo por otra parte el problema de identificación de los mismos.

Por este motivo se intentó poner a punto un método de análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de los distintos "arsenazos" utilizados: Paladiazó I, Arsenazo I, Paladiazó III, Arsenazo III y o-p-arsenazo III (dos preparados diferentes), de modo que se pudiesen analizar cada uno de ellas en presencia de las demás; Para alcanzar este objetivo es necesario disponer primeramente de reacciones específicas y de una alta sensibilidad, con objeto de poder detectar cada uno de los componentes en los diferentes preparados impurificados.

En los apartados siguientes se encuentran detalladas las reacciones más selectivas encontradas, así como los resultados obtenidos.

tivas y características seleccionadas. Planteamiento y discusión de posibles esquemas de trabajo experimental.

En el estudio cualitativo inicial de reacciones a la gota se había visto la gran dificultad existente para encontrar reacciones selectivas puesto que todos los reactivos ensayados se comportaban de forma muy semejante, dando reacciones de características parecidas que no serían válidos para lograr la identificación y determinación de cada uno de los "arsenazos". No obstante se eligieron aquellas que en un principio pudieran ser más interesantes, así como otras ya conocidas mediante datos bibliográficos o bien reacciones nuevas investigadas durante este estudio, con objeto de lograr el fin perseguido.

#### 2.8.1.1.- Ensayos con Pd (II) y Li (I)

Investigaciones anteriores realizadas en el mismo Departamento (9) habían dado como resultado el descubrimiento de una reacción prácticamente específica para el Pd(II); dicha reacción la originaba el reactivo Arsenazo I en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado.

Dado que las reacciones entre cationes metálicos y reactivos orgánicos en medios ácidos concentrados, presentan un gran interés potencial, debido al considerable incremento de selectividad analítica que se suele alcanzar por el decrecimiento de la reaccionabilidad química que se origina, tanto de los cationes (desaparición de formas parcialmente hidrolizadas) como de los reactivos orgánicos (reacción competitiva de protonización de las agrupaciones complejantes, quedando así bloqueada la posibilidad de reacción con el catión metálico; dependiendo la formación del complejo de los sustituyentes del azoderivado); se pensó que dicha reacción podía resultar igualmente específica para el Arsenazo I. (106)



comprobación del tipo de reacción existente entre el Pd(II) y los distintos reactivos "arsenazos" y "paladiazos", en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado.

Se partió de una disolución de Pd(II) en ClH 0,5M, pero con objeto de que la acidez libre, presente para evitar fenómenos hidrolíticos, o bien el anión  $\text{Cl}^-$  no produjesen ningún tipo de interferencias, se realizó un tratamiento previo sobre dicha disolución, con ácido sulfúrico concentrado a ebullición hasta la aparición de humos blancos de  $\text{SO}_3$ . De este modo se eliminan los aniones  $\text{Cl}^-$  permaneciendo únicamente en disolución el anión sulfato.

Una vez así preparada la disolución de Pd(II) se llevaron a cabo sobre la placa de goras los diferentes ensayos en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, comparándose en todo momento la reacción obtenida con un "blanco", formado por el reactivo empleado en cada caso y el medio sulfúrico concentrado.

#### Reacciones obtenidas:

<u>Reactivo</u>	<u>Blanco</u>	<u>Muestra</u>
Arsenazo I	violeta oscuro	azul intenso
Paladiazos I	azul-morado	azul intenso que evoluciona a <u>verde</u>
Arsenazo III	verde	azul que evoluciona a <u>verde oscuro</u>
Paladiazos III	verde	verde más claro

Como se puede observar las reacciones producidas son muy semejantes, pero dado que los "blancos" adquieren tonalidades parecidas debido a fenómenos de protonización de los reactivos, se pensó en la posibilidad de trabajar en medios menos ácidos con objeto de evitar dicha reacción, observando

se realizaron ensayos con objeto de ver la influencia de la dilución sobre las distintas reacciones.

#### Ensayos dilución:

<u>Reactivo</u>	<u>Blanco</u>	<u>Muestra</u>
Arsenazo I	rosa	azul
Paladiazó I	violeta	azul
Paladiazó III	azul morado	verde
Arsenazo III	violeta	verde

Los resultados obtenidos demuestran que mientras en los "blancos" se produce la desprotonización de los reactivos correspondientes, con la consiguiente aparición del color propio del mismo, los respectivos complejos se siguen formando; pero dada la similitud en los colores obtenidos, hubo que descartar esta reacción como posible opción para su aplicación al estudio que nos ocupa.

Debido a la baja reaccionabilidad de los elementos alcalinos se pensó en la posibilidad de utilizarlos con objeto de intentar encontrar alguna reacción específica; para ello se eligió el Li(I) y se efectuaron los ensayos en medio Hexametilentetramina ( $\text{pH} = 6.2$ ).

Ninguno de los reactivos investigados dio lugar a la aparición de coloraciones interesantes, ya sea por formación de un complejo soluble o por precipitación.

#### 2.8.1.2.- Ensayos con Al(III), Be(II), U(VI), y Ca(II)

En el estudio previo de ensayos a la gota se había visto la existencia de unas reacciones bastante contrastadas en medio hexametilentetramina, que tienen lugar entre el Arsenazo I y el Be(II) o el Al(III). Con objeto de comprobar la posible utilidad de estas reacciones se realizaron sobre la placa de gotas distintos ensayos correspondientes a los diferentes reactivos investigados con los cationes arriba mencio

A continuación se expone un breve resumen de los resultados obtenidos:

<u>Reactivo</u>	<u>Blanco</u>	<u>Muestra-Be(II)</u>	<u>Muestra-Al(III)</u>
Arsenazo I	naranja	violeta-ligero precipitado de hidrólisis.	violeta-ligero precipitado de hidrólisis.
Paladiazó I	violeta	morado-precipitado de hidrólisis	precipitado de hidrólisis rosado.
Paladiazó III	morado	Precipitado de hidrólisis morado	precipitado de hidrólisis morado
Arsenazo III	morado	precipitado de hidrólisis azul	precipitado de hidrólisis azul morado.
o-p-arsenazo III	rojo-violáceo	precipitado de hidrólisis morado	precipitado de hidrólisis violeta claro.

A la vista de estos datos se puede observar que tanto el Al(III) como el Be(II) producen a este pH lacas de adsorción con todos los reactivos. De todos los complejos formados el más contrapuesto es el originado por el Arsenazo I, tanto con el Be(II) como con el Al(III), por este motivo se intentó poner a punto un método espectrofotométrico basándose en el contraste de color a que da lugar la formación de dichos complejos.

Para ello se prepararon muestras en exceso de catión ( $C_M/C_L = 10$ ) siendo  $C_L = 1,3 \cdot 10^{-5}$  M para los bisazo compuestos y  $C_L = 1,5 \cdot 10^{-5}$  M para los monoazocompuestos. Las muestras de los sistemas Paladiazó III-Be(II) y o-p-Arsenazo III-Be(II) originaron precipitados de hidrólisis, por lo que no se pudieron registrar sus espectros. El registro de los restantes sistemas en que interviene el Be(II) (Fig. 14, curva I-Arsenazo I-Be(II); curva II-Paladiazó I-Be(II), curva III-ar-

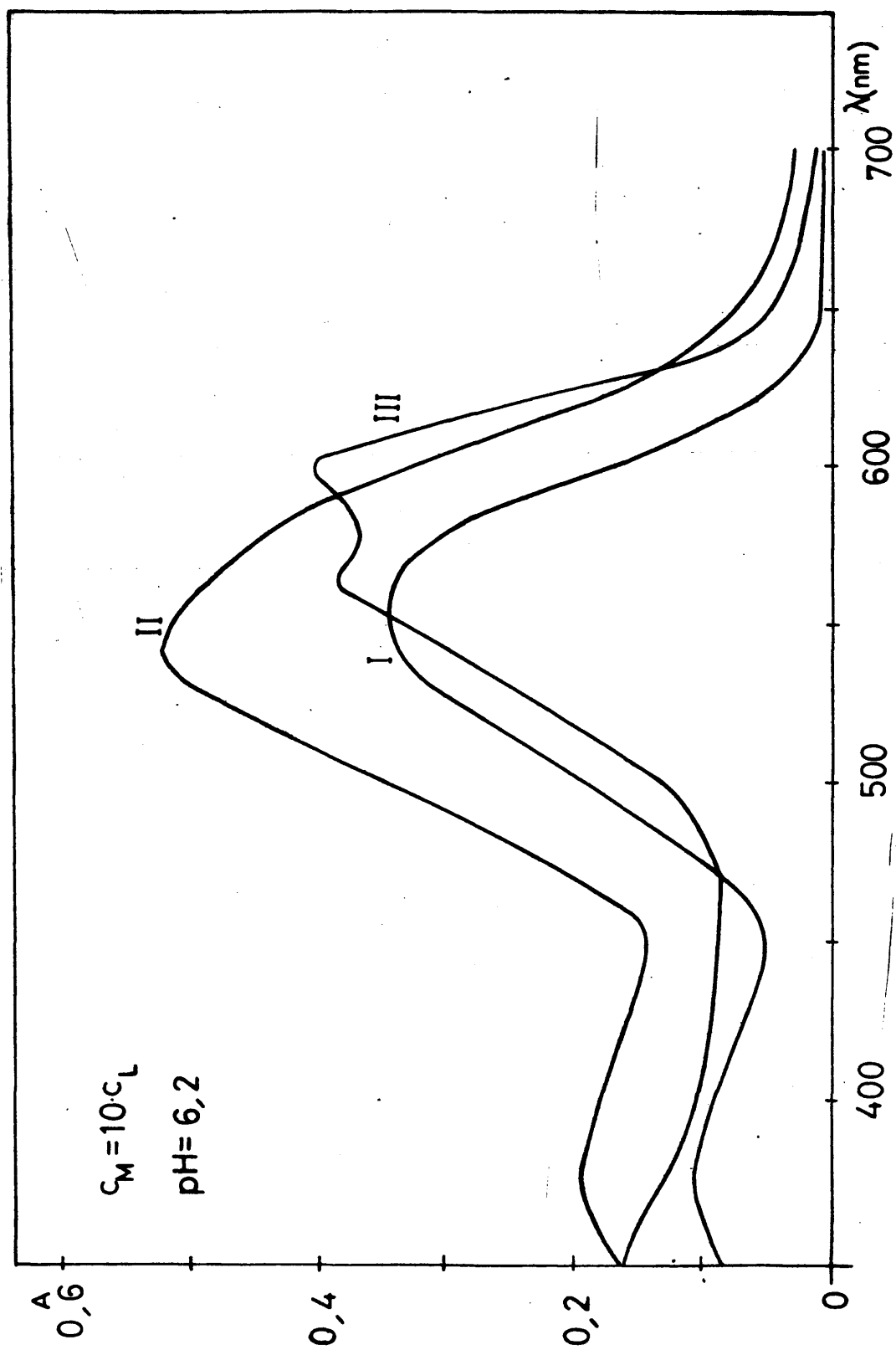


Fig 14

ción al análisis del Arsenazo I en presencia de los restantes derivados del ácido cromotrópico.

Los sistemas en los que entra a formar parte el Al (III) se registraron barriendo la zona comprendida entre 350-700nm., a un pH = 4,5 en medio Acético/Acetato, con objeto de evitar la formación de lacas de adsorción.

El resultado obtenido fué igualmente negativo, ya que como se puede observar en la Fig.15 (curva I-Paladiazó I-Al(III), curva II-paladiazó III-Al(III), curva III-Arsenazo I-Al(III), curva IV-Arsenazo III-Al(III), curva V-o-p-arsenazo III-Al(III)), el único sistema que origina un desplazamiento batocrómico ostensible con respecto al reactivo ( $\lambda = 500\text{nm}$ ), es el Arsenazo I-Al(III) (Fig.15-III), pero dicho espectro se solapa con los espectros obtenidos para los reactivos "bisazo" que presentan el máximo de absor**ba**ncia a una longitud de onda de 540 nm.

Otra de las reacciones seleccionadas fue la originada por el U(VI), ya que en el estudio de formación de lacas de adsorción o de complejos insolubles en medio ácido se había observado el hecho de que mientras el Paladiazó III y el Paladiazó I no producían ningún tipo de reacción a pH < 7, el reactivo o-p- arsenazo III daba lugar a un complejo soluble de color morado, poco contrastado, con respecto al blanco correspondiente.

Al incluir en este estudio los reactivos Arsenazo I y Arsenazo III (11,12), se observó el desarrollo de una coloración azul intensa fuertemente contrastada con respecto a los blancos respectivos. Las reacciones se verificaron en medio acético/acetato (pH = 4,5). Por lo tanto esta reacción resultó específica para los compuestos azoicos estudiados, sustituidos en orto.

Con objeto de aumentar la selectividad de dicha reacción, se volvió a realizar la misma en medio más ácido,

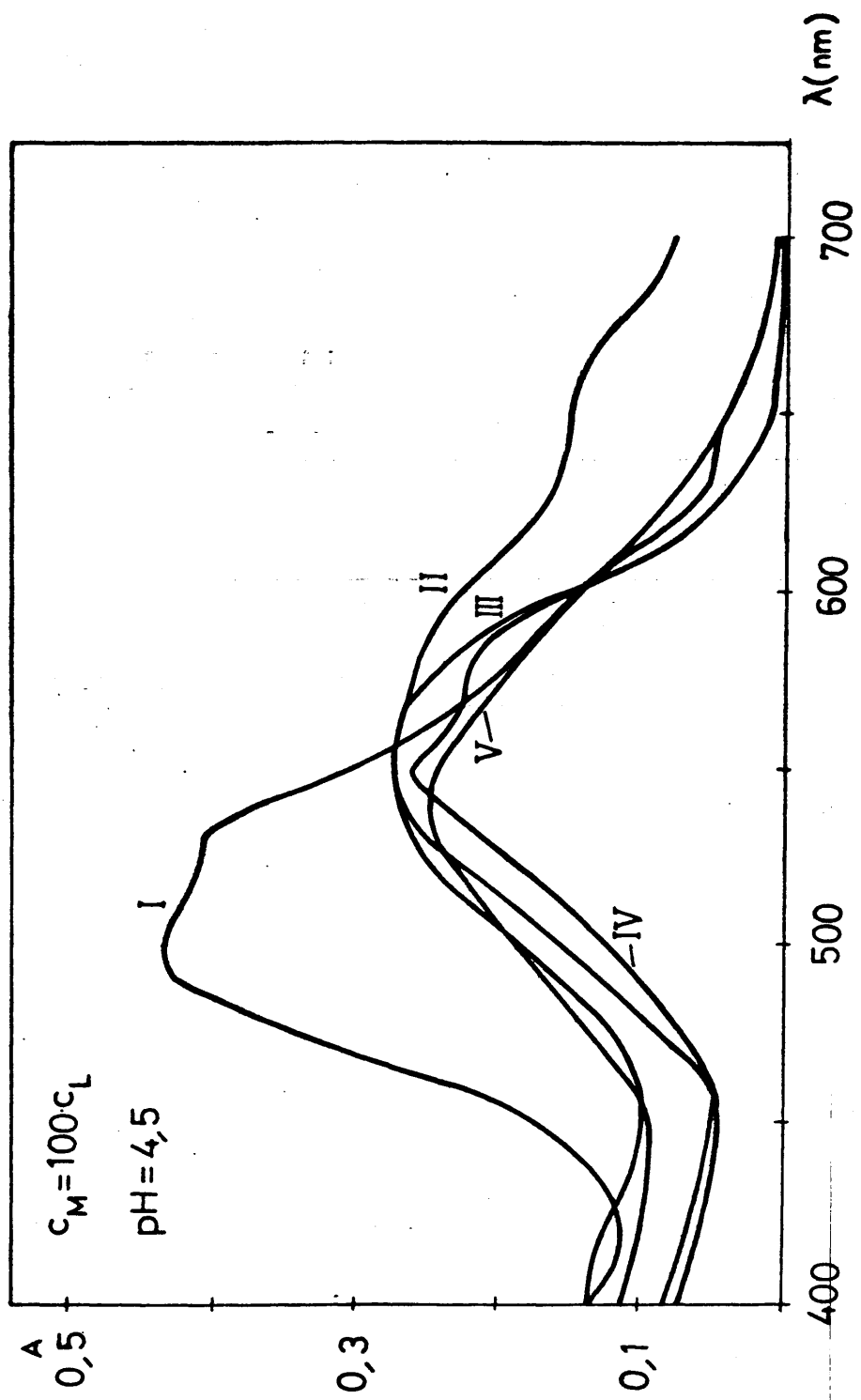


Fig 15

soluble de color verde-azulado, mientras que los demás reactivos no reaccionan. Al efectuar el registro espectrofotométrico de los diferentes sistemas, en exceso de catión uranilo, se observó que el complejo Arsenazo III-U(VI) exhibe dos máximos, uno primario  $\lambda = 650 \text{ nm}$  y otro secundario para  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Los restantes espectros no presentan prácticamente desplazamiento en los máximos de absorbancia con respecto a los registros de los reactivos correspondientes. (fig. 16)

Al examinar las gráficas de la Fig.-16 se deduce que el único reactivo que produciría una ligera interferencia en el análisis de Arsenazo III con U(VI) (curva III) en medio  $\text{Cl}_3\text{AcH}/\text{Cl}_3\text{AcNa}$  ( $\text{pH} = 1,4$ ), siempre que las lecturas del valor de la absorbancia se realicen a  $650 \text{ nm}$ , sería el Paladiazó III (curva II) puesto que este reactivo presenta un máximo de absorción secundario en la zona del espectro visible comprendida entre  $620\text{-}630 \text{ nm}$ .

Por lo tanto esta reacción resulta de un gran interés potencial y hace posible el análisis de este compuesto en presencia del monoazo derivado correspondiente o bien de los restantes reactivos, con excepción del Paladiazó III, que caso de encontrarse presente debería separarse previamente a la realización del análisis cuantitativo del Arsenazo III.

Se estudió la cinética de este sistema (Arsenazo III-U(VI)) comprobándose su estabilidad al menos durante las 6 primeras horas, así como la necesidad de trabajar en exceso de catión o de ligando con objeto de lograr el equilibrio de la reacción ( $C_M/C_L = 100$ ).

Continuando con la investigación de nuevas reacciones selectivas para cada uno de los reactivos estudiados, se encontró una muy interesante, que resultó específica para el Paladiazó III, (fig.-17-V), esta reacción consiste en la formación a valores de  $\text{pH}$  ácidos ( $3,0\text{-}3,8$ ), de un complejo ternario de color azul turquesa entre este reactivo, el molibdato amónico y el  $\text{Ca(II)}$ . El registro espectrofotométrico

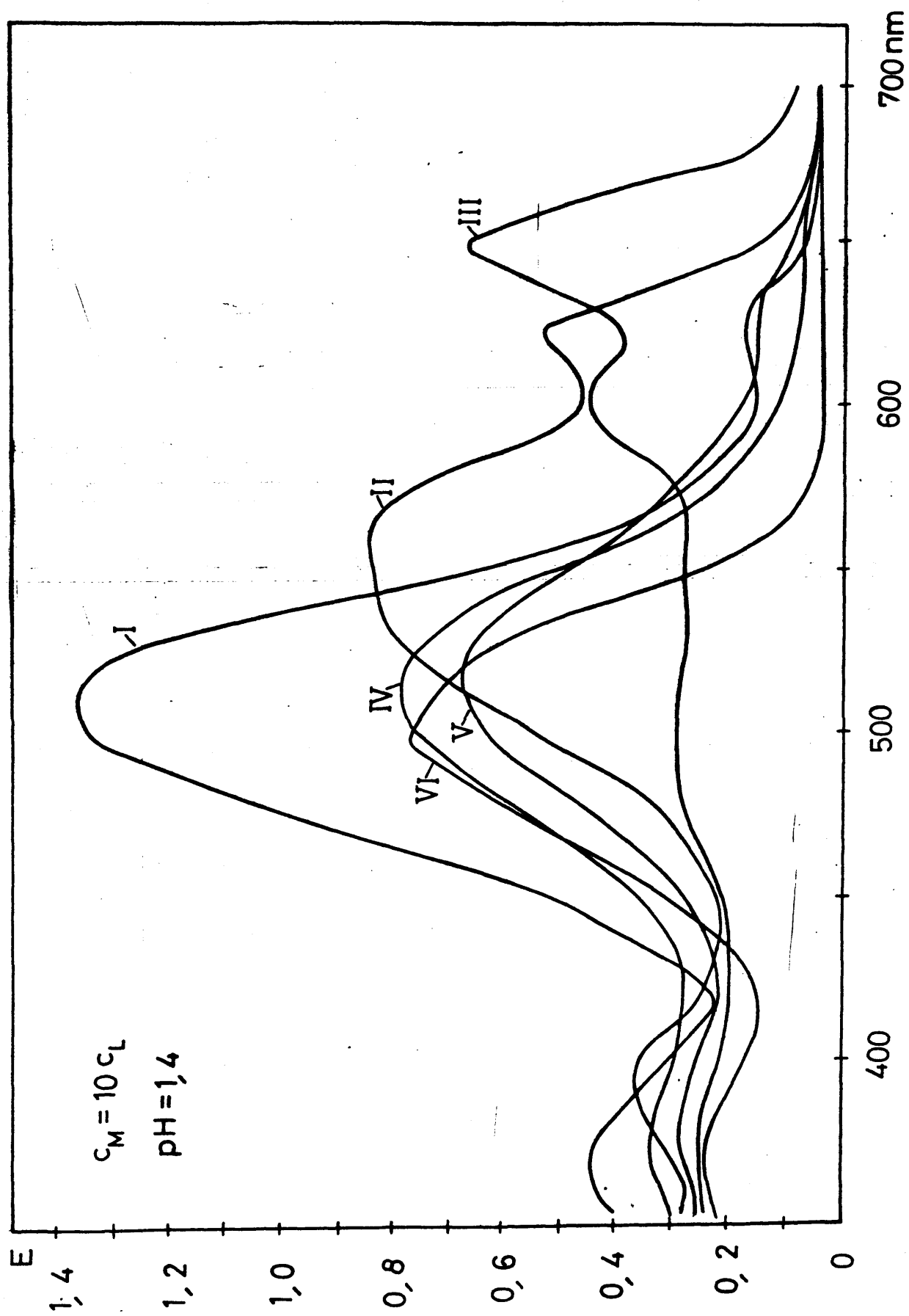


Fig 16



esta reacción.

El Paladiazó I (fig 17-III) y el o-p-Arsenazo III (fig. 17-I) presentan máximos que coinciden con el del sistema ternario, pero exhiben una sensibilidad considerablemente menor con respecto a aquel. La presencia de estos máximos podía deberse a una interferencia, o bien a la impurificación de estos compuestos por Paladiazó III; este último hecho en el caso del Paladiazó I, se comprobó posteriormente, describiéndose un estudio detallado del mismo en el apartado siguiente.

El Arsenazo I (fig. 17-IV) no origina ningún tipo de interferencia. El Arsenazo III (fig. 17-II) presenta una absorbancia a la longitud de onda del máximo del complejo mixto, que supone un error de un 18 %.

Las características espectrales de este complejo, así como las condiciones óptimas para su formación se expondrán en las siguientes secciones.

Dada la posible impurificación de monoazo derivados del ácido cromotrópico por sus correspondientes bisazoderivados, se pensó en buscar una reacción selectiva que pudiera emplearse para la identificación y determinación de uno en presencia de otro.

#### 2.8.1.3.- Estudios de protonización en medios ácidos concentrados.

Los reactivos azoicos debido a la posesión de grupos fuertemente nucleófilos, como son los grupos  $-N = N-$ , pueden captar en medios muy ácidos, uno o dos protones, según se trate de un compuesto mono-azoico o bis-azoico, dando por consiguiente derivados protonados de los diferentes reactivos, esta diferencia existente entre ambos se traduce en un des-

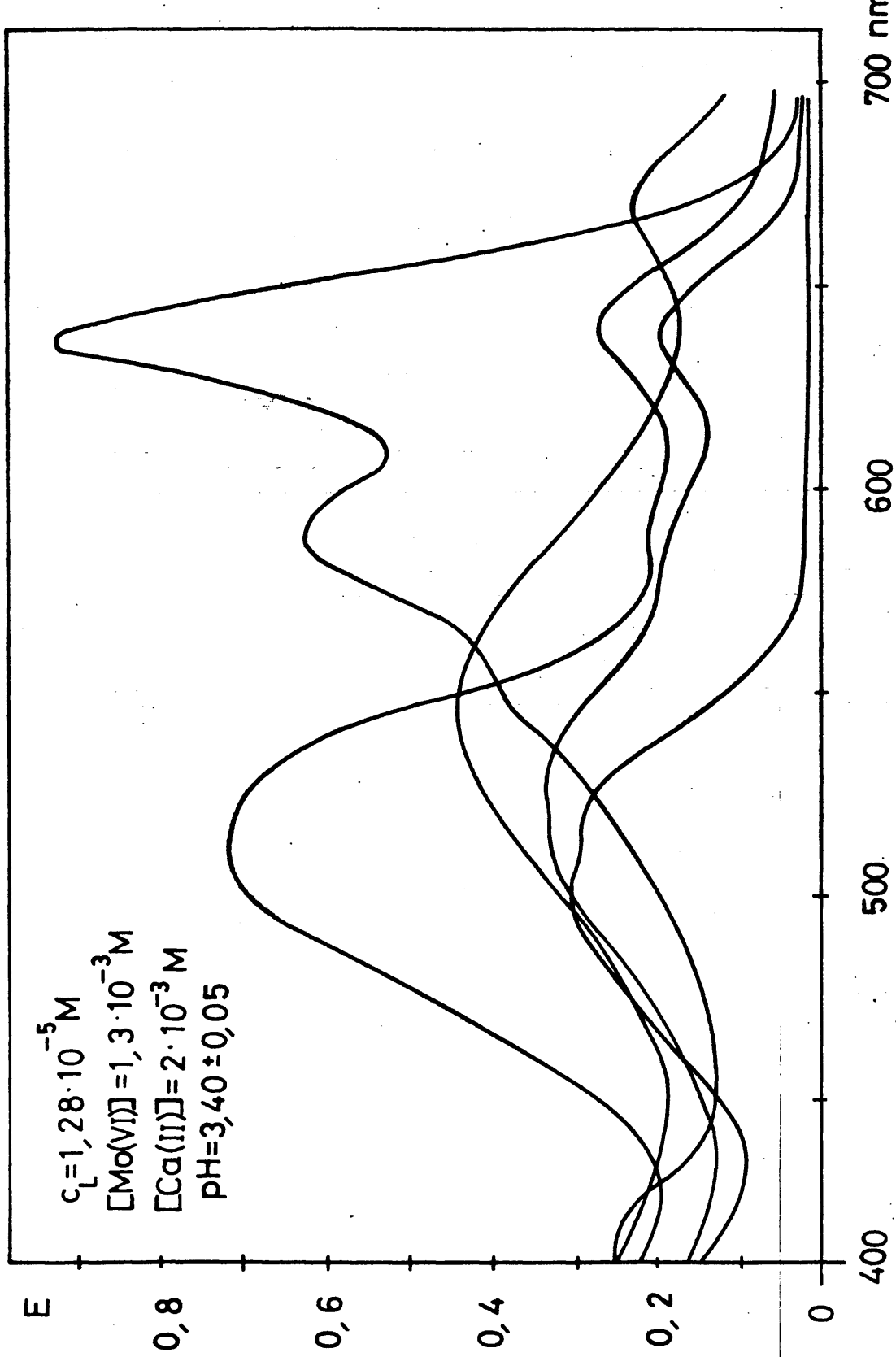


Fig 17

da, según se registre el espectro de absorción de la especie protonada del derivado monoazoico o del bisazoico.

La naturaleza de los enlaces N-H, que se forman como resultado de los procesos de protonización están todavía sujetos a discusión. Jaffé y colaboradores (108-112) postulan la formación de enlaces N-H no localizados, suponiendo que cada uno de los protones pertenecen simultáneamente a ambos átomos de nitrógeno de cada grupo -azo, dando lugar a la formación de mezclas tautómeras  $\text{-NH}^+ = \text{N-}$  y  $\text{-N} = \text{NH}^+$ . Por otra parte Cilento (113) considera que las fuertes desviaciones batocrómicas observadas en este tipo de compuestos a medida que la acidez del medio aumenta, deriva de la posibilidad de combinación del protón con los grupos -azo para formar complejos  $\pi$  en los cuales participan orbitales d.

En el caso de que los reactivos que experimentan la protonización sean derivados del ácido cromotrópico, los grupos OH de los mismo, pueden originar enlaces de hidrógeno intramoleculares con los átomos de nitrógeno de los grupos -azo-, con lo cual dan lugar al establecimiento de estructuras cíclicas hexagonales de gran estabilidad entre el grupo -azo- y los grupos OH fenólicos, originando la formación de equilibrios tautómeros azo- quinonhidrazónicos característicos.

En el caso de la protonización de compuestos bis-azo-derivados del ácido cromotrópico existen diversas teorías, sobre si la protonización tiene lugar en uno (19, 23, 114, 115) o bien en los dos grupos -azo- (11, 21, 106, 116, 117) presentes en la molécula.

Estudios de protonización realizados por Pérez-Bustamante y otros autores (1, 24, 83, 84, 106, 107) sobre los reactivos Arsenazo III y Paladiazó III habían demostrado que ambos presentan una especie protonada de color verde, cuyo máximo de absorción se encuentra a 650-665 nm. Por otra parte se tenían referencias de que el reactivo mono-

do, presentando un máximo de absorción a 540 nm (118). Nosotros realizamos un estudio adicional de la protonización del Paladiazó I, con objeto de ver la diferencia existente a estos efectos entre este reactivo y los bisazo-derivados del ácido cromotrópico

#### 2.8.1.3.1.- Protonización del reactivo Paladiazó I en un medio de ácido sulfúrico.

Con el fin de realizar este estudio se prepararon una serie de muestras con una misma concentración de Paladiazó I ( $C_L = 1,5 \cdot 10^{-5}$  M), en las que se fué variando la concentración en ácido desde 8 a 16 M, de 0,5 en 0,5 unidades. A medida que aumenta la concentración en  $SO_4H_2$  el color de la disolución se torna más azul, pasando por toda la gama de colores comprendida entre el violeta-morado-azul.

Los registros espectrofotométricos de las deferentes disoluciones se efectuaron a los tres días de haberlos preparado, barriendo la zona del espectro visible comprendida entre 350-700 nm, las muestras se midieron frente a un blanco de  $SO_4H_2$  12 M.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig 18 en ella se puede observar que hasta una concentración 12 M en  $SO_4H_2$  el espectro obtenido coincide prácticamente con el del reactivo en medio neutro, presentando un máximo primario a  $\lambda = 500$ nm. y uno secundario a  $\lambda = 650$  nm, que podría deberse y posteriormente se confirmó a una impurificación por Paladiazó III, que a esta concentración en ácido se encontraría protonado. Para concentraciones mayores en  $SO_4H_2$  el máximo primario se desplaza hacia longitudes de onda menos energéticas ( $\lambda = 580$  nm), al mismo tiempo que se produce un efecto hipocrómico considerable.

A la vista de estos resultados se puede pensar en la utilización de esta reacción con el fin de diferenciar el

de onda de los máximos de absorción respectivos, sobre todo si resulta posible trabajar en una concentración en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a la cual el bis-azo-derivado esté protonado en una elevada proporción, mientras que el mono-azo-derivado no lo esté, a ser posible.

#### 2.8.1.4.- Complejos con Th (IV).

Savvin (11,12) estudió la reacción existente entre el Th (IV) y el Arsenazo III en medios muy ácidos; dicha reacción dada la característica de producirse a una elevada concentración protónica, podía resultar selectiva y ser ser apropiada para la investigación que nos ocupa.

El Arsenazo III forma con el Th(IV) un complejo verde, mientras que el Paladiazó I, el Paladiazó III y el o-p-arsenazo III no reaccionan; el Arsenazo I origina un complejo violeta que no interfiere desde un punto de vista cualitativo.

Al registrar el espectro de absorción del sistema Arsenazo III-Th(IV), originando en exceso de catión, se observa la presencia de dos máximos, uno primario ( $\lambda = 660\text{nm}$ ) y otro secundario a una longitud de onda de 610 nm.

Dado que se conocía por los estudios realizados por Pérez-Bustamente (1,119) que el Paladiazó III presenta su mínima solubilidad en un medio  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,5 M, se pensó en la posibilidad de utilizar la selectividad de esta reacción originada en medios muy ácidos para conseguir al mismo tiempo una separación de los diferentes reactivos, que sirviese para purificar los distintos compuestos comerciales originados en la síntesis de los mismos. De este modo si la reacción en cuestión se lleva a cabo en  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,5 M al tiempo que se forma el complejo Arsenazo III-Th(IV), se podría conseguir la precipitación del reactivo Paladiazó III. Hubo dos factores sin embargo, que impidieron lograr el objetivo deseado; el primero de ellos fué el hecho de que el sistema Arsenazo III-

ción cuantitativa del Paladiazó III. El segundo factor fue la falta de estabilidad observada en el sistema Arsenazo III-Th(IV), así como en las restantes disoluciones en las que intervienen los diferentes reactivos, produciéndose rápidos fenómenos de decoloración de todos ellos.

Se pensó que este hecho podía deberse a la presencia de  $\text{NO}_3\text{H}$  en la disolución utilizada de Th (IV) con el fin de evitar fenómenos de hidrólisis del mismo.

Con este objeto de comprobar esta hipótesis se realizaron las reacciones en  $\text{NO}_3\text{H}$  6 M y en  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M produciéndose igualmente estos fenómenos de oxido-reducción que llevan consigo la decoloración de los diversos sistemas formados.

Con el fin de estabilizar las diferentes disoluciones se adicionó a cada una de ellas una gota de una disolución saturada de ácido sulfámico, no produciéndose en este caso ninguno de los fenómenos antes mencionados. (Esta decoloración se debe al  $\text{NO}_2\text{H}$  u óxidos de Nitrógeno en equilibrio con el  $\text{NO}_3\text{H}$  y se inhibe su acción fácilmente recurriendo al empleo de ácido sulfámico)(120).

El estudio de la cinética del sistema Arsenazo III-Th(IV), realizada, en  $\text{NO}_3\text{H}$  6 M y  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M, en presencia de ácido sulfámico, dió como resultado verificar la estabilidad del mismo, en  $\text{NO}_3\text{H}$  6 M, durante las tres primeras horas, disminuyendo su absorbancia las 21 horas siguientes en un 25 %, observándose a partir de ese momento fenómenos de precipitación. En  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M, en presencia de ácido sulfámico, se logra igualmente la estabilidad del sistema, puesto que la absorbancia se mantiene constante durante las siete primeras horas, para disminuir posteriormente en un 23 % hasta las 24 horas después de su formación.

En la fig. 19 se puede observar la disminución de la absorbancia en el sistema Arsenazo III-Th(IV) a medida que disminuye la acidez del medio; así en  $\text{NO}_3\text{H}$  1 M y  $\text{ClO}_4\text{H}$  1 M

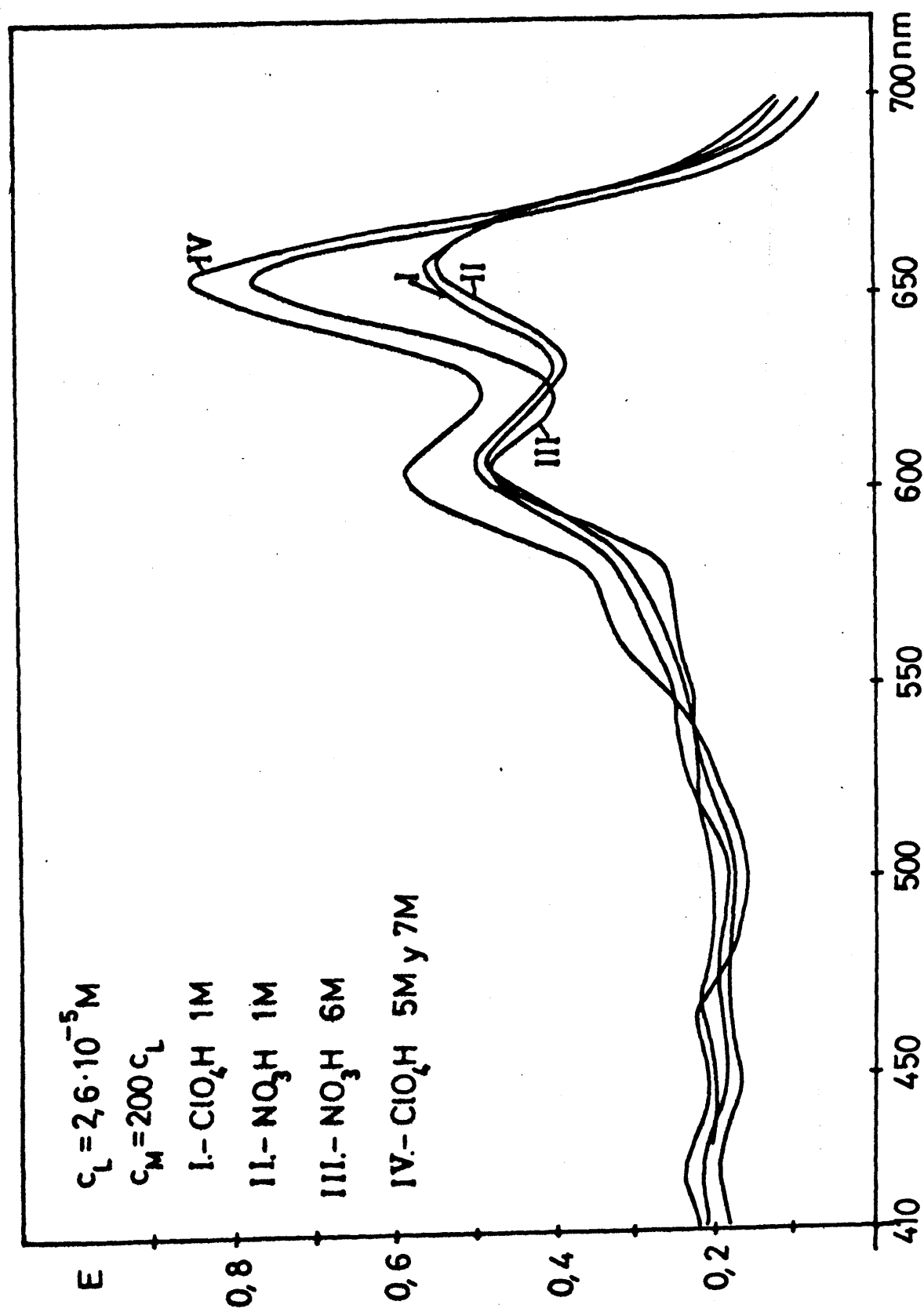


Fig 19

valente a una acidez 3,5 M en  $\text{ClO}_4\text{H}$  en términos de la función de Hammett (121)) se origina una disminución de un 9% en el valor de la absorbancia con respecto a las medidas realizadas en  $\text{ClO}_4\text{H}$  de igual o superior acidez.

El complejo formado entre el Arsenazo III y el Th (IV) en medio nítrico, estabilizado con sulfámico, es más azul que el formado en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$ , pero ambos exhiben los máximos de absorción a idénticas longitudes de onda.

Con objeto de investigar como se comportaban los sistemas derivado azoico-Th(IV) estudiados, al mismo tiempo que se buscaba un medio en que se lograra una separación cuantitativa de los diferentes reactivos azoicos objeto de este estudio, se realizaron las diversas reacciones en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M, 5 M y 1 M.

En los tres casos se observó, al igual que había ocurrido en  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,5 M, la decoloración de los diferentes sistemas formados. Así, en el caso del sistema Arsenazo III-Th(IV) formado en medios  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M y 5 M se intentó estudiar su cinética, pero el valor de la absorbancia decrece rápidamente hasta casi un 50, % de su valor inicial, durante los primeros 30 minutos, para después continuar decreciendo hasta prácticamente decolorarse del todo con el tiempo.

En los sistemas en que intervienen los demás reactivos se producen igualmente decoloraciones más o menos rápidas.

Estos fenómenos se evitaron, como ya se ha mencionado anteriormente, mediante la adición de ácido sulfámico.

Los resultados obtenidos son los siguientes:



Se preparó en matraces de 10 ml una serie de muestras con una concentración en reactivo de  $2,58 \cdot 10^{-5}$  M para el caso de los compuestos bis-azo y de  $3,00 \cdot 10^{-5}$  M para el caso de los "mono-azo"-arsenazos; (en todos los casos se trabajó con un exceso de Th(IV) manteniendo una relación  $C_M/C_L = 200-250$ ) El orden de adición seguido fue: primeramente el reactivo, posteriormente el ácido sulfámico en disolución saturada (2 gotas), en tercer lugar el medio ácido correspondiente y, por último, la disolución de Th(IV), enrasando con agua destilada y homogeneizando posteriormente.

Las muestras se prepararon utilizando los reactivos Paladiazó I, Arsenazo I, Paladiazó III, Arsenazo III y o-p-Arsenazo III (dos preparados diferentes de síntesis). Simultáneamente se prepararon, en las mismas condiciones que las muestras, los correspondientes blancos, que no contenían Torio.

En aquellas disoluciones en que existe Th(IV) se observó la aparición instantánea de un precipitado blanco gelatinoso, (hecho que no se producía, evidentemente, en los blancos). Este precipitado se debe a la presencia simultánea de Th(IV) y de ácido sulfámico, puesto que originan un compuesto insoluble en este medio de fuerte acidez.

Este precipitado adsorbe sobre su superficie los diversos "arsenazos", siendo esta adsorción prácticamente total en el caso de los reactivos Arsenazo III y Arsenazo I; en los demás casos se producen igualmente adsorciones parciales que no se pueden controlar, lo cual hace el método inadecuado para un estudio cuantitativo..

La proporción de la adsorción se ha controlado mediante el registro del espectro de absorción en el visible, de los diferentes sobrenadantes obtenidos al centrifugar los precipitados formados.

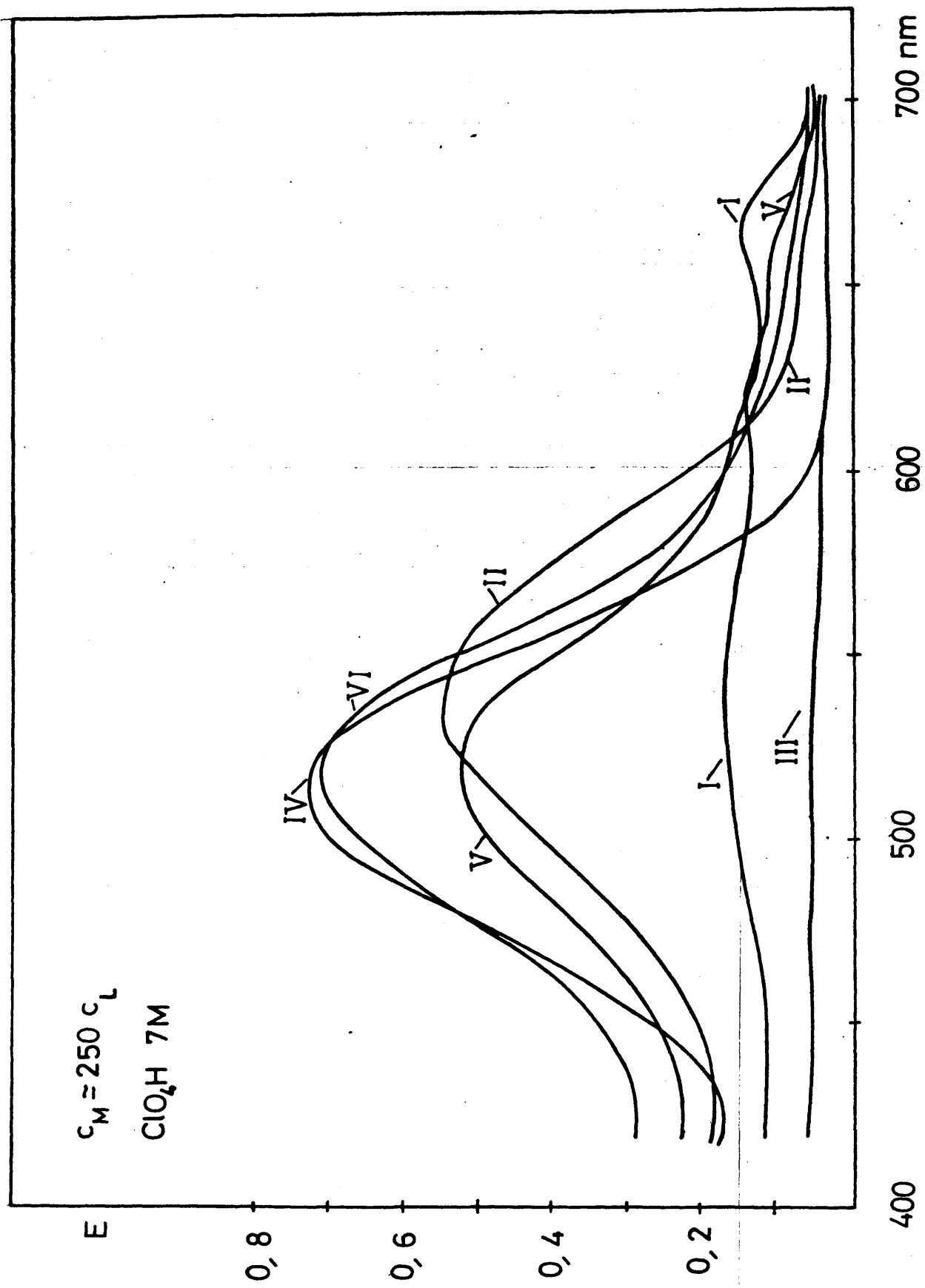


Fig 20

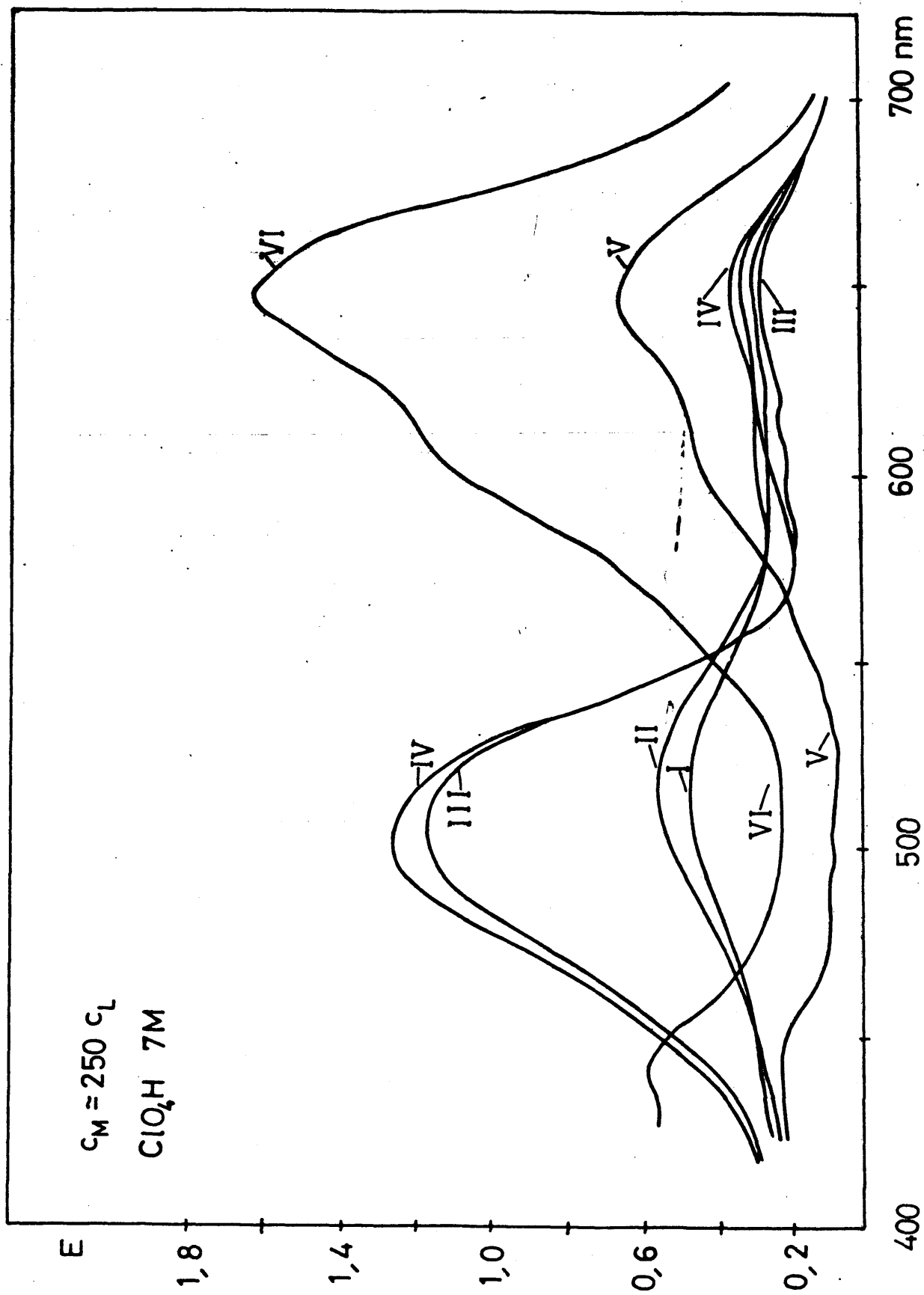


Fig 21

objeto de conseguir una precipitación total; transcurrido dicho período de tiempo se separan los precipitados existentes en las muestras, mediante centrifugación y se registran sus espectros desde 350 a 700 nm. frente a un blanco espectrofotométrico de  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M.

En las figuras 20 y 21 se encuentran los espectros de absorción registrados, observándose que mientras en el caso del Arsenazo I (Fig. 20-III-IV) y Arsenazo III (Fig. 20-I-II) la adsorción ha sido casi completa, en el caso de los preparados del o-p-arsenazo II (Fig. 20-V-VI, Fig. 21-I-II) y del Paladiazó I (Fig. 21-III-IV) la adsorción ha sido débil, puesto que siendo el hábito de las curvas registradas de la disolución-muestra y de la disolución de referencia idénticas (lo que comprueba la no existencia de reacción entre el Th(IV) y estos reactivos), la diferencia en el valor de la absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción es muy pequeña. En el caso del Paladiazó III (Fig. 21-V-VI) la disminución del valor de la absorbancia oscila entre un 60 % y un 20 %, lo cual demuestra la existencia de una adsorción parcial, aunque importante, sobre el precipitado de ácido sulfámico -Th(IV) que no resulta reproducible.

#### $\text{ClO}_4\text{H}$ 5M

En este medio se prepararon tanto las muestras como los blancos en iguales condiciones a como se realizaron en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M.

El precipitado blanco, que en el medio anterior se formaba nada más añadir la disolución de Th(IV), no se origina en este medio tan instantáneamente, pero observando las distintas disoluciones al cabo de 12 a 24 horas, se advirtieron los siguientes fenómenos.

te incoloro.

b) Reactivo Arsenazo III: Se observa la presencia de un precipitado de color verde, el líquido sobrenadante aparece prácticamente incoloro.

c) Reactivo Arsenazo I: Se origina un abundante precipitado de color violeta, permaneciendo el sobrenadante completamente decolorado.

d) Reactivo Paladiazo I: Se forma un ligero precipitado de color azul verdoso en un líquido sobrenadante intensamente coloreado de violeta.

e) Reactivo o-p-Arsenazo III: No se observa la aparición de compuestos insolubles con ninguna de las dos fracciones estudiadas.

Todos estos fenómenos de precipitación se producen exclusivamente en las disoluciones que contienen Th(IV), mientras que en aquellas que no lo contienen no se observa ningún tipo de precipitación.

En este medio se logra por lo tanto una separación del Paladiazo III, Arsenazo III y Arsenazo I del resto de los reactivos. El ligero precipitado observado en el caso de trabajar con Paladiazo I probablemente se debe, como ya se mencionó al referirnos a la protonización de este mismo compuesto, a una impurificación del mismo con Paladiazo III; este hecho se confirmó posteriormente, como se expondrá en el siguiente apartado.

Con objeto de conocer el % de precipitación producido en cada caso, al igual que se había realizado en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M, se registraron los espectros de absorción correspondientes a las soluciones de referencia y a las disoluciones muestra, una vez separados los precipitados respectivos mediante cen-

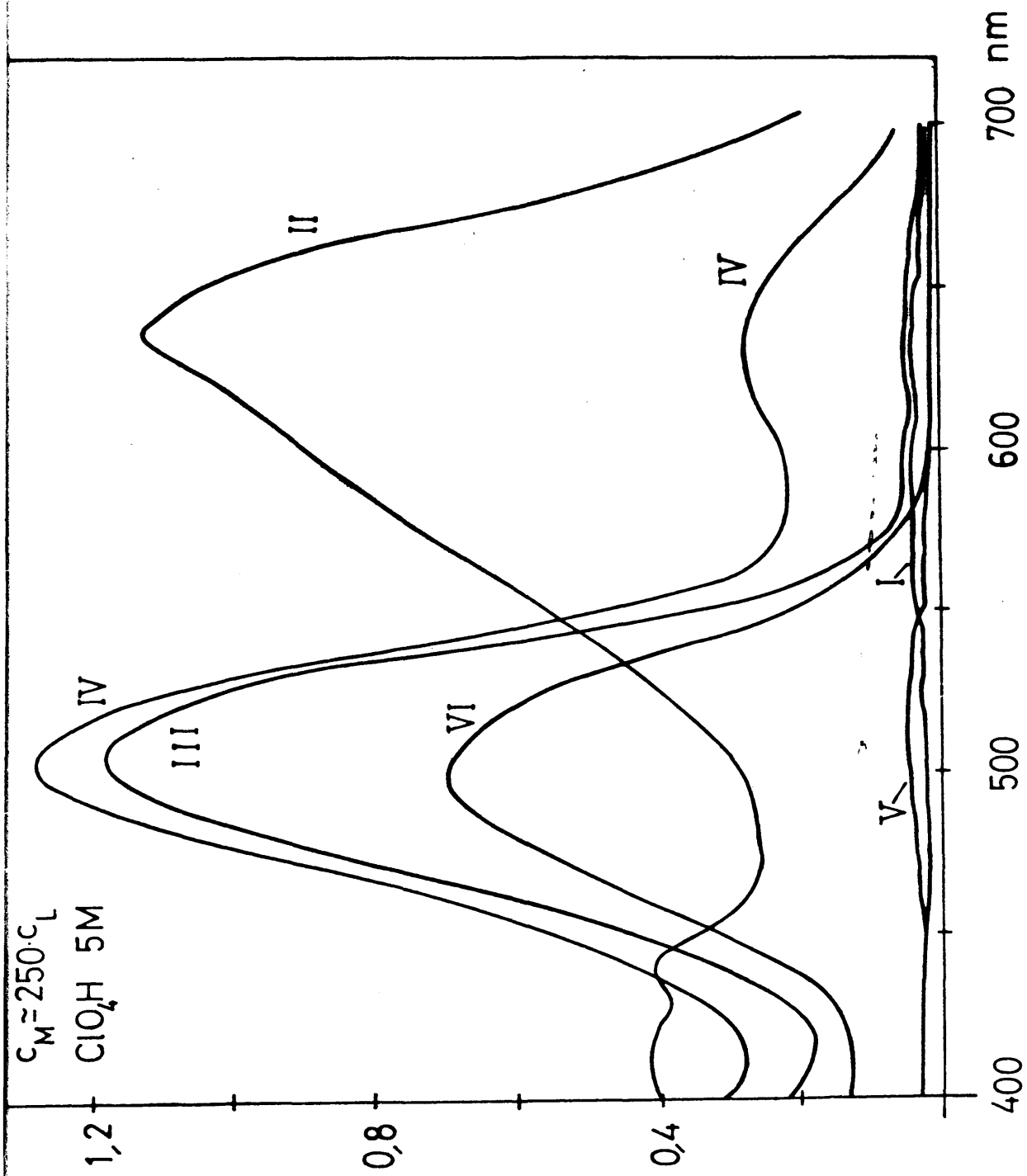


Fig 22

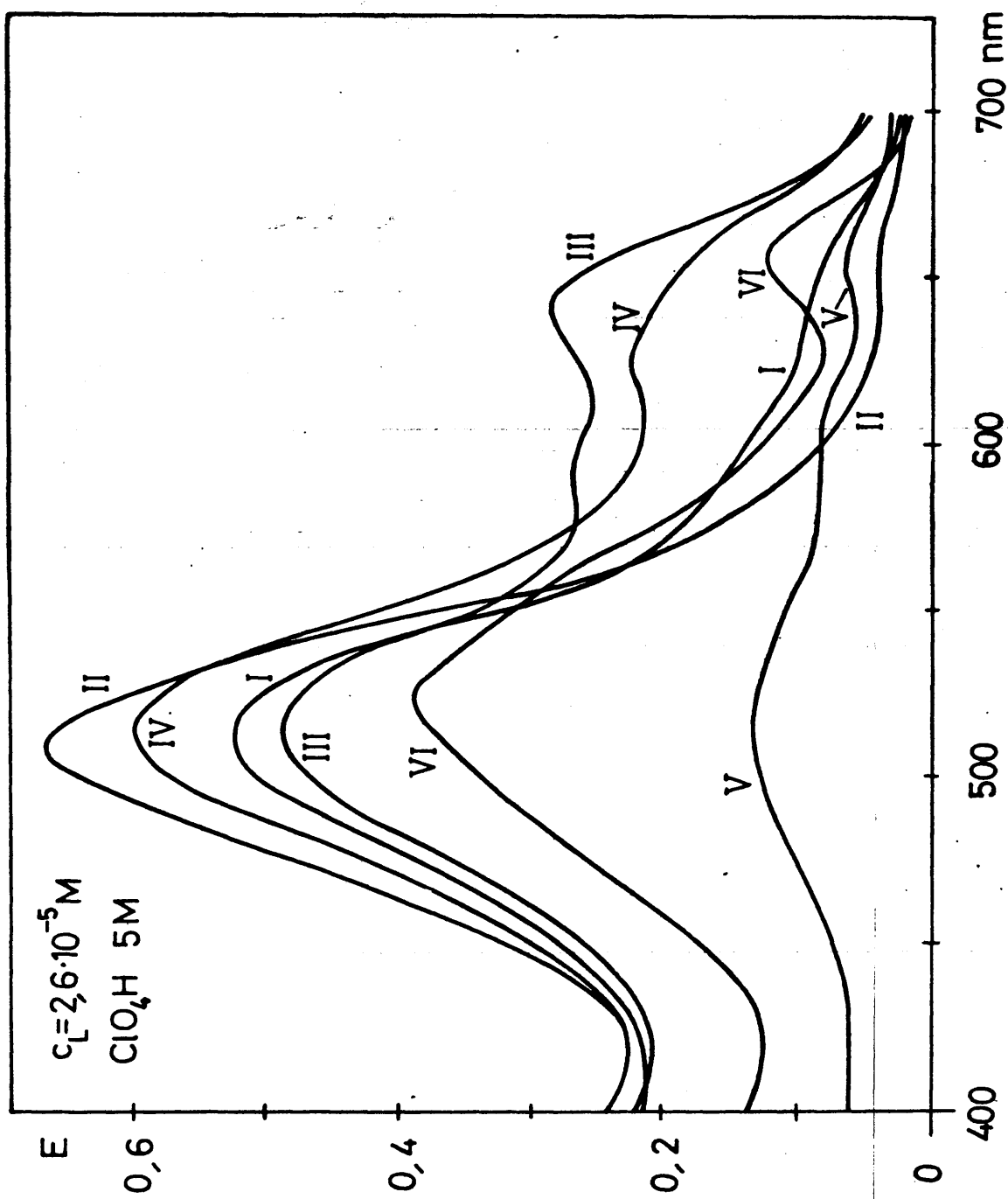


Fig 23

espectral del visible comprendida entre 350 y 700 nm.

Los espectros obtenidos se encuentran en las figuras 22 y 23. En el registro del sistema Paladiazio III-Th(IV) (Fig. 22-I) se puede observar el bajo valor alcanzado en la medida de la absorbancia con respecto al registrado para la disolución blanco o de referencia (Fig 22-II), lo que indicó que la precipitación había sido prácticamente completa. Este mismo hecho tiene lugar de modo análogo, onn el Arsenazo I (Fig. 22-V-VI). En el registro del sistema Arsenazo III-Th(IV) (Fig. 23-V-VI) también se observa una considerable disminución de la absorbancia, mientras que en el caso de los reactivos o-p-Arsenazo III (Fig. 23-I-II, III-IV) y sobre todo Paladiazio I (Fig 22-III-IV) el decrecimiento es mínimo.

Los registros de las dos disoluciones en que interviene el o-p-Arsenazo III tiene un hábito de la curva diferente en el caso de que se trate del sistema o-p-arsenazo III-Th(IV) (Fig. 23-I-III) o bien del reactivo solo (fig. 23-III-IV); este hecho, que no se producía en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M, hace que disminuya la absorbancia del primer sistema con respecto al segundo. Esta disminución no se puede deber a fenómenos de precipitación puesto que no se observan, pero posiblemente se deba a fenómenos de protonización del reactivo por aumento de la acidez del medio al estar en presencia de una disolución de Th(IV) fuertemente ácida. Los hábitos de las curvas obtenidas en este medio, en presencia de Th(IV) son semejantes a los obtenidos para el reactivo solo en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M.

Otro dato a destacar es la diferencia en la forma de los espectros correspondientes a las dos muestras de o-p-Arsenazo III estudiadas; lo que hace pensar en una diferente composición de las mismas, dificultando por lo tanto el estudio que se está llevando a cabo el hecho de no disponer de muestras del reactivo puro.



secundario que exhibe normalmente el reactivo Paladiazó I (Fig. 22-IV), en el espectro del líquido sobrenadante del sistema Paladiazó I-Th(IV) (Fig. 22-III). Este hecho que en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M no tenía lugar, viene a confirmar la hipótesis que se viene mencionando de la existencia de una impurificación por el Paladiazó III en el preparado utilizado del reactivo Paladiazó I .

En efecto, en  $\text{ClO}_4\text{H}$  7 M no se observa la desaparición de este segundo máximo, debido a que el Paladiazó III no precipita completamente en este medio sino que lo hace parcialmente; por este motivo el máximo únicamente presenta un ligero efecto hipocrómico. Por otro lado, a esta acidez del Paladiazó III está prácticamente protonizado, coincidiendo el máximo secundario obtenido para el Paladiazó I ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) con el del Paladiazó III. En  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M, debido a que el Paladiazó III precipita de forma prácticamente cuantitativa, existe la pérdida de este máximo en el registro del sistema Paladiazó I-Th(IV) obtenido al separar el precipitado formado, no desapareciendo el máximo primario del mismo, puesto que el paladiazó I, no precipita en este medio. Igualmente, se observa la coincidencia en la longitud de onda de los máximos de absorción obtenidos para el Paladiazó III y para el Paladiazó I, habiéndose desplazado los mismos hacia longitudes de onda más energéticas ( $\lambda = 630 \text{ nm}$ ), debido a que en esta acidez la protonización del Paladiazó III ha disminuido.

Una vez realizado el estudio sobre los líquidos sobrenadantes se pasó a investigar los precipitados originados; para ello se probaron diferentes medios con objeto de conseguir la solubilización de los mismos. El estudio se llevó a cabo adicionando diferentes disoluciones sobre cada uno de los compuestos insolubles obtenidos con arsenazo I, Arsenazo III y Paladiazó III observándose a continuación el efecto solubilizante que se producía sobre cada precipitado.

acidez es menor (1 M) se disuelve el Arsenazo I, pero no el Paladiazo III, mientras que el Arsenazo III se solubiliza de forma parcial.

El ácido tricloroacético ( $\text{pH} = 1,3-1,4$ ), produjo la solubilización total del arsenazo I y del Arsenazo III, pero no del Paladiazo III.

Por este motivo se consideró idóneo a dicho ácido para conseguir la separación de los diferentes compuestos, ya que el Arsenazo III puede analizarse en presencia de Arsenazo I, bien mediante una reacción de complejación con el  $\text{Th(IV)}$  o con el  $\text{U(VI)}$ , o bien mediante una reacción de protonización en medio ácido fuerte.

El complejo que se forma entre el Arsenazo III y el  $\text{Th(IV)}$  en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  ( $\text{pH} = 1,3-1,4$ ), presenta como ya se ha detallado anteriormente dos máximos, uno a 660nm y otro a 610 nm, pero a diferencia de lo que ocurre en medios más ácidos, en este medio el máximo primario se encuentra a 610 nm (Fig 24), pudiéndose medir a 660 nm, la absorbancia debido al sistema Arsenazo III- $\text{Th(IV)}$  (Fig 24-I) sin que se produzca interferencia por el Arsenazo I (Fig. 24-II).

Al precipitado de Paladiazo III, insoluble en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  se le adicionó posteriormente una disolución tampón de biftalato-ftálico ( $\text{pH} = 3,5$ ) y volúmenes conocidos de disoluciones de  $\text{Ca(II)}$  y de  $\text{Mo(VI)}$  de modo que la concentración final resultante para estos elementos fuese muy superior a la del reactivo; a continuación, se consiguió disolver el precipitado por calentamiento de la disolución y formar el complejo ternario característico del Paladiazo III, registrándose seguidamente el espectro de absorción en el visible de la disolución originada.

Este proceso resultó muy lento, siendo muy dificultosa la disolución del precipitado; una vez conseguida esta, se observó la presencia de un residuo insoluble blanquecino, posiblemente debido a la hidrólisis del  $\text{Th(IV)}$ , que se separó por centrifugación. El registro obtenido pre

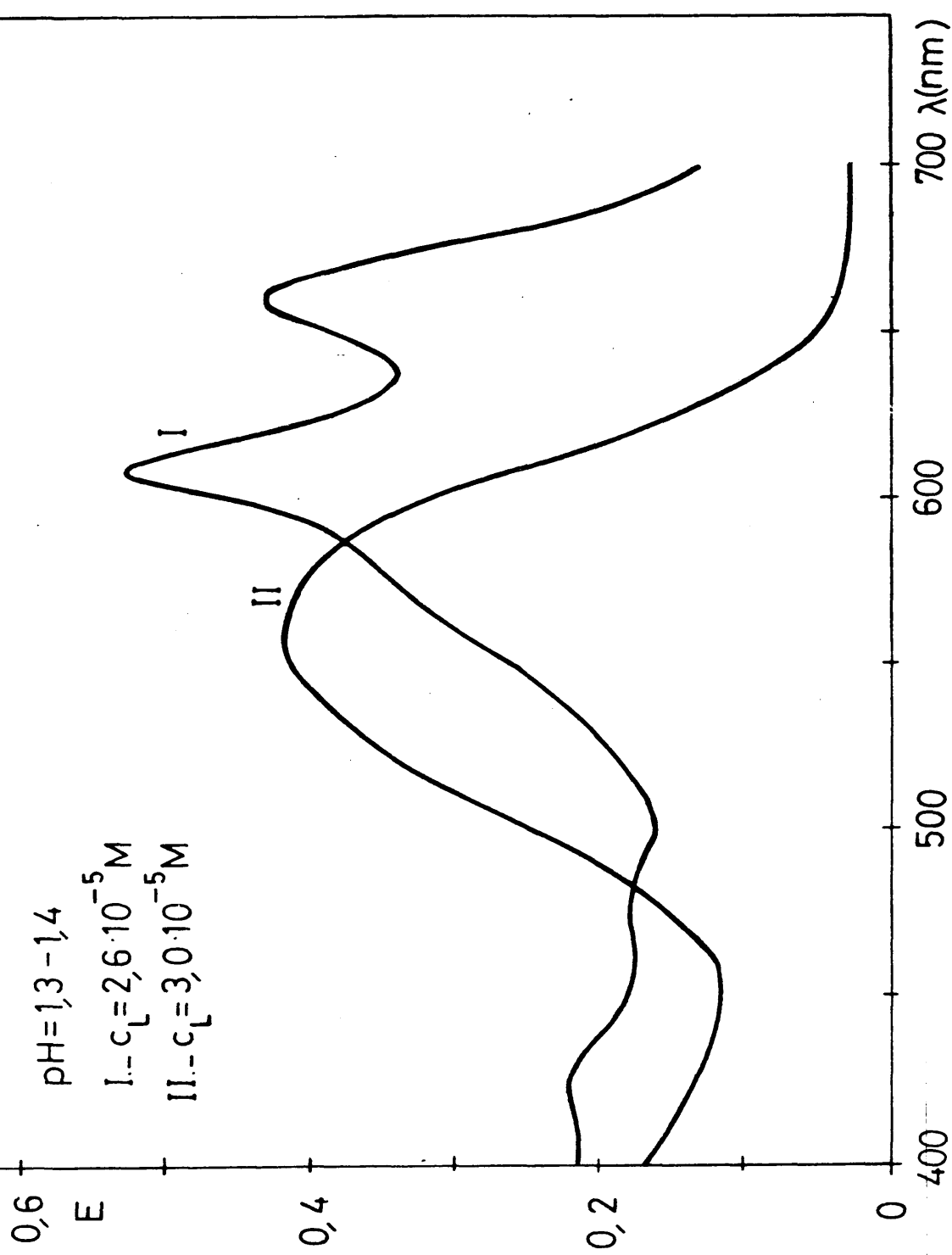


Fig 24

hario originado por el paladiazó III pero la absorbancia medida resultó ser considerablemente menor que la esperada según la ley de Lambert-Beer realizada para este sistema, aunque las condiciones experimentales de ambas medidas no son comparables, puesto que en este caso existe una precipitación inicial y una disolución posterior del precipitado formado mediante la ayuda del calor.

El precipitado procedente de la disolución de Paladiazó I, que se sospechaba fuese Paladiazó III (presente como impureza del paladiazó I) se intentó disolver igualmente en este medio con el fin de conseguir la formación del complejo ternario característico, pero dada la pequeña concentración existente y lo dificultoso de la operación, no se consiguió solubilizar dicho precipitado de forma completa.

Otro procedimiento empleado consistió en tratar los precipitados insolubles en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M; en este medio se produjo la disolución total de ambos precipitados y la protonización total del reactivo, tomando las dos disoluciones el color verde, típico del Paladiazó III protonizado.

A continuación se registraron los espectros de absorción de las dos muestras, barriendo la zona del visible comprendida entre 350-700nm frente a blancos espectrofotométricos de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M. La forma de ambos registros fué idéntica, correspondiéndose plenamente con la debida a la protonización del Paladiazó III. Este dato viene a confirmar el hecho repetidamente mencionado de la impurificación del Paladiazó I con Paladiazó III.

$\text{ClO}_4\text{H}$  1 M :

Siguiendo el mismo procedimiento empleado en los dos medios anteriores, se prepararon las disoluciones-muestra y las disoluciones-blanco, o de referencia, para las mismas concentraciones y condiciones expuestas en los otros dos casos.

táneamente ninguna precipitación, pero examinando dichas disoluciones al cabo de 12 a 24 horas se observaron los siguientes fenómenos:

a) Reactivo Paladiazo III: Presencia de un abundante precipitado azul-oscuro, permaneciendo el sobrenadante incoloro.

b) Reactivo Arsenazo III: Se origina un complejo soluble de color azul verdoso, no observándose la existencia de precipitados.

c) Reactivo Paladiazo I: Se obtiene un precipitado de color azul en contacto con un líquido sobrenadante intensamente coloreado de violeta.

d) Reactivo Arsenazo I: Se forma un complejo soluble de color violeta oscuro, observándose la presencia de un ligero precipitado de igual color.

e) Reactivo o-p-Arsenazo III: Se comportan de forma diferente las dos muestras estudiadas, ya que mientras una de ellas no origina ningún tipo de reacción, la otra da lugar a un ligero precipitado de color morado en un líquido sobrenadante de igual color.

Transcurrido dicho período de tiempo se registró el espectro de absorción de los líquidos sobrenadantes, una vez eliminados los precipitados formados por centrifugación con objeto de comprobar el grado de precipitación producido.

Las medidas se realizaron frente a blancos espectrofotométricos de  $\text{ClO}_4\text{H}$  1 M, barriando la zona del espectro visible comprendida entre 350 y 700 nm. Los resultados obtenidos fueron concordantes con los observados visualmente, es decir se corroboró la precipitación práctica-

cia entre la desaparición del máximo secundario del espectro del sistema Paladiazó I-Th(IV) con el hecho de haberse separado previamente un precipitado de color azul (al parecer responsable de la aparición de dicho máximo), no existiendo por otro lado disminución en el valor de la absorbancia en el máximo primario del sistema ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ), lo cual favorece nuevamente la hipótesis de que el precipitado que se elimina se debe a una impureza y no al propio Paladiazó I, siendo esta impureza Paladiazó III.

El reactivo Arsenazó I en este medio precipita muy ligeramente y su espectro demuestra que a este pH ya comienza a formarse el complejo soluble de color morado con el Th(IV).

El Arsenazó III en este medio no precipita, originando el típico complejo de color verde con el Th(IV). Dicho sistema presenta un máximo de absorción a 660 nm, con un gran efecto hipocrómico con respecto al contenido en medios más ácidos, posiblemente debido a la gran disminución existente en el % de protonización del reactivo, pero aún sigue siendo el máximo primario del espectro, a diferencia de lo que ocurre en medio  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  (pH = 1,3-1,4), donde el máximo que aparece a 610 nm pasa a ser el primario.

Se comprobó posteriormente la disolución de los precipitados originados obteniéndose los mismos resultados que en el caso de trabajar en  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M.

A la vista de todos estos datos expuestos, se elaboraron los siguientes esquemas de trabajo, con vistas a la separación, identificación y determinación de los distintos arsenazos:



que únicamente se logra separar el Paladiazó III del resto de los posibles reactivos; pero en el caso de carecer la mezcla objeto del análisis de algunos de los isómeros el proceso es más rápido, puesto que por simple precipitación se consigue separar el Paladiazó III del Arsenazo III, así como del resto de los derivados, hecho que no ocurre en el esquema anterior.

La mezcla de Arsenazo I y Arsenazo III [2] no se consiguió resolver satisfactoriamente mediante estos métodos clásicos de separación, pero sí se logró identificar y determinar espectrofotométricamente cada uno de sus componentes. La identificación se realizó sobre la disolución resultante de disolver el precipitado formado en  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M mediante el empleo de ácido tricloroacético.

El hecho de que esta disolución adquiriera color verde indica la presencia del complejo Arsenazo III-Th(IV), si por el contrario es morada indica la existencia del complejo Arsenazo I-Th(IV), apareciendo un color intermedio si existe mezcla de ambos compuestos. Igualmente la identificación se puede realizar empleando U(VI), en lugar de Th(IV).

La determinación cuantitativa de ambos reactivos se puede llevar a cabo realizando mediciones a dos longitudes de onda diferentes:  $\lambda = 655 \text{ nm}$  para el Arsenazo III y  $\lambda = 590 \text{ nm}$  para el Arsenazo I, mediante la protonización de ambos reactivos en ácido sulfúrico concentrado (118); igualmente, se puede determinar el Arsenazo III en la disolución resultante de disolver el precipitado en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$ , midiendo el valor de la absorbancia 660 nm, puesto que a esta longitud de onda (máximo secundario de sistema Arsenazo III-Th(IV)) no existe ninguna interferencia debida al complejo Arsenazo I-Th(IV) ( $\lambda_{\text{max.}} = 550 \text{ nm}$ ) (Fig 24)

El precipitado insoluble en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  se debe al Paladiazó III, el cual se puede identificar y determinar cuantitativamente mediante su protonización en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado; la reacción selectiva de formación de un complejo mix-



de falta de rapidez, así como de falta de cuantitatividad en el proceso previo de disolución del precipitado para formar complejo.

Por último la mezcla de Paladiazo I y o-p-Arsenazo III [1] no se pudo determinar, puesto que no se han encontrado reacciones selectivo de identificación, ni de determinación de cada uno de los componentes de la misma; por otra parte nos hemos encontrado con el insuperable problema de carecer de soluciones patrones de ambos compuestos, lo que hacía muy dificultosa y problemática la interpretación de los resultados obtenidos.

En el esquema nº 2 se puede determinar el Paladiazo III mediante su protonización en medio ácido concentrado, mientras que en la disolución [3] resultante de separar el precipitado de Paladiazo III, se puede identificar el Arsenazo III por el color de la disolución (reacción con Th(IV)), que se podría identificar igualmente mediante la reacción con el U(VI), que también es específica para este reactivo. La determinación cuantitativa de este compuesto se podría realizar mediante la medida del valor de su absorbancia a 660 nm, ya que a esta longitud de onda el único reactivo que puede producir una interferencia es el o-p-arsenazo III (10-12 % de error) (Fig. 24). El resto de los posibles componentes de esta mezcla no se podrían identificar ni determinar cuantitativamente, por carecer de reacciones específicas

#### 2.8.3.- Resultados obtenidos

Los esquemas de trabajo detallados en el apartado anterior se proponen más bien como un planteamiento teórico para el tratamiento del tema, puesto que no se pudieron aplicar a casos prácticos por carecer de soluciones patrón puras o de pureza conocida, de los reactivos Paladiazo I y o-p-Arsenazo III. Este hecho hacía que no se pudieran contrastar los resultados que se hallasen con los obtenidos para los compuestos patrón, pudiendo por otra parte originarse interferencias o falseamientos de los resultados encontrados, puesto que no se conocía la composición cualitati-

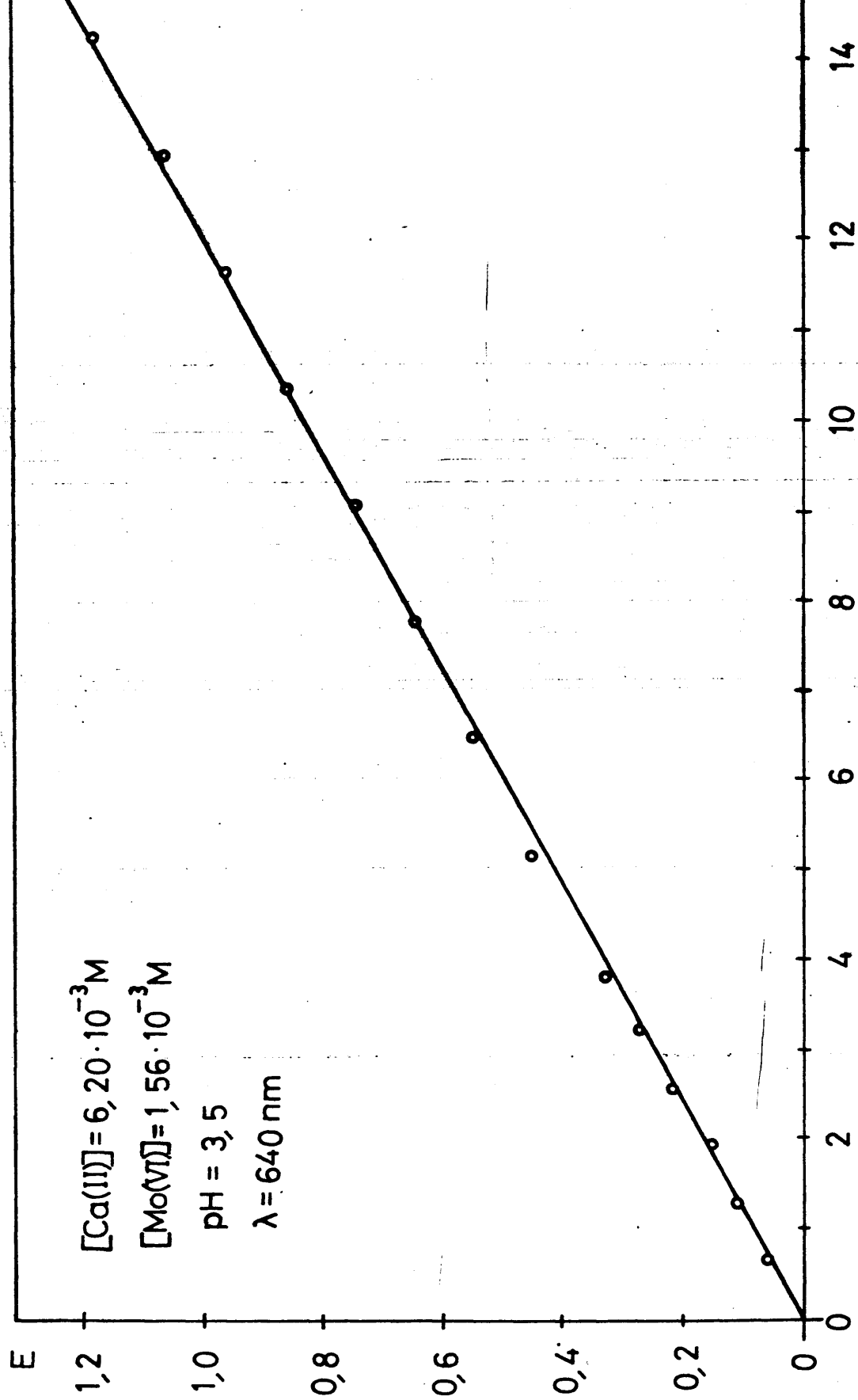


Fig 25

Dado que el reactivo Paladiazó III forma de manera específica un complejo ternario con molibdato amónico y Ca(II) a pH 3.0-4,0, se pensó en la posibilidad de utilizar dicha reacción para la determinación del % de este compuesto en mezclas desconocidas de los diferentes "arsenazos" empleados en esta memoria.

Con este objeto se verificó primeramente el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para el reactivo (Fig 25); para ello se preparó una serie de muestras al pH considerado como óptimo (Tampón Ftálico-ftalato, pH = 3,5) para una concentración de  $\text{MoO}_4^{=}$  igual a  $1,56 \cdot 10^{-3}$  y de Ca(II) =  $6,20 \cdot 10^{-3}$  M, variándose la concentración de Paladiazó III entre  $6,5 \cdot 10^{-7}$  M a  $1,42 \cdot 10^{-5}$  M encontrándose en todo el intervalo estudiado una dependencia lineal entre la concentración molar y el valor de la absorbancia, medido a 640nm.

A continuación se prepararon disoluciones de mezclas sintéticas de los cuatro reactivos: Paladiazó III, Paladiazó I, Arsenazo I y Arsenazo III (Schuchard), en las que la proporción de Paladiazó III se varió desde un 5 % a un 80 % (se consideró como valor de 100 % el correspondiente a un valor de la absorbancia igual a 1,00).

En cada una de las disoluciones así preparadas se llevó a cabo la formación del complejo mixto Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) mediante la adición de molibdato amónico y de Ca(II) en concentraciones conocidas ( $C_{\text{MoO}_4} = 1,56 \cdot 10^{-3}$  M y  $C_{\text{Ca(II)}} = 6,20 \cdot 10^{-3}$  M) así como de la disolución tampón biftalato-ftálico (pH = 3,5).

Las medidas se realizaron barriendo la zona del espectro visible comprendida entre 350 y 700 nm frente a un blanco espectrofotométrico exento de reactivos derivados del ácido cromotrópico.

soluciones de referencia que contuviesen la misma concentración de Paladiazó III que la existente en las muestras sintéticas, siendo la concentración de molibdato amónico y de Ca (II), así como el pH idénticos a las existentes en dichas muestras-problema.

Los resultados obtenidos demostraron un incremento de absorbancia en las disoluciones de las muestras sintéticas que osciló desde un 200 % a un 5 %, según se tratase de disoluciones que contuviesen de un 5 % a un 80 % de Paladiazó III.

A la vista de estos resultados y dado el gran incremento de absorbancia obtenido para dichas mezclas, se realizaron los mismos estudios para mezclas binarias constituidas por Arsenazo I-Paladiazó III, Arsenazo III-Paladiazó III y Paladiazó I-Paladiazó III. Estas mezclas se prepararon considerando como el 100 % de Paladiazó III, la concentración necesaria para producir una absorbancia del 1,00 en la ley de Lambert-Beer previamente realizada.

Las condiciones en que se realizaron las medidas, así como la formación del complejo mixto fueron idénticas a las mencionadas anteriormente.

Los valores de la absorbancia obtenidos para cada una de las mezclas a una  $\lambda = 640 \text{ nm}$  (máximo de absorción del complejo mixto), se encuentran en la Tabla XI. A la vista de los mismos se puede concluir, tal y como se podía esperar al observar los espectros de la Fig. 17, que la proporción de Arsenazo I (Fig 17-IV) no influye prácticamente en la mezcla de Paladiazó III-Arsenazo I; incluso en disoluciones que contuviesen hasta un 95 % en peso de Arsenazo I se podría determinar el % de Paladiazó III con un error de un 3,7 %.

Paladiazio III (%)	100	90	80	50	25	5	
Arsenazo I (%)	0	1,00	0,920	0,814	0,513	0,263	0,053
10			0,940				
20				0,822			
50					0,522		
75						0,272	
95							0,055
Arsenazo III (%)	10		0,932				
20				0,832			
50					0,555		
75						0,333	
95							0,140
Paladiazio I (%)	10		0,955				
20				0,865			
50					0,640		
75						0,445	
95							0,292

da, puesto que a la longitud de onda de medida se puede observar en el registro del sistema Arsenazo III-Mo(VI)-Ca(II) (Fig. 17-II) la existencia de un valor de la absorbancia considerable; así para mezclas de Arsenazo III-Paladiazó III, en que la proporción de Paladiazó III sea del orden del 50% o inferior, se comete un error importante ( $> 6\%$ ) en su determinación.

En las mezclas de Paladiazó I-Paladiazó III se ve claramente la gran interferencia producida por el Paladiazó I, puesto que los errores cometidos oscilan entre un 3,8 % a un 450 % según que la proporción de Paladiazó I oscile de un 5 % a un 95 %. En la Fig. 17-III se observa la presencia de un máximo secundario en el espectro del sistema Paladiazó I-Ca(II)-Mo(VI) que coincide completamente con el del complejo mixto que se está considerando ( $\lambda = 640 \text{ nm}$ ). Este dato, unido a todos los demás detalles que se han expuesto en el apartado anterior, indujeron a pensar que el reactivo Paladiazó I estaba impurificado con Paladiazó III.

La determinación del % de impurificación se realizó a partir de los valores de la absorbancia del complejo mixto Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI), formado en cada una de las mezclas de Paladiazó III-Paladiazó I, dichas medidas se realizaron a 640 nm. Considerando que los valores obtenidos se deben exclusivamente al Paladiazó III y conocida la cantidad de Paladiazó III puesta, se calculó, a partir de la gráfica de la ley de Beer (Fig 25) la cantidad de Paladiazó III existente en exceso sobre la ya conocida, de este modo se determinó el % en peso de Paladiazó III presente en el peso total de muestra del preparado de Paladiazó I considerado.

Esta operación se realizó para todas las muestras sintéticas preparadas; de este modo, si los diferentes % calculados para cada una de ellas coincidían, corroboraría el hecho de que dicha impurificación se debiese exclusivamente al Paladiazó III (a no ser que el valor  $\epsilon_{640}$  del complejo mixto Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) fuese semejante al del Pa-

la la misma longitud de onda). Los resultados obtenidos se mostraron (Tabla XII) que, excepto en el caso de que la proporción de Paladiazó I fuese del orden del 10 % (con respecto al Paladiazó III supondría un 2,5 % en exceso, lo cual está dentro del error del método espectrofotométrico), el % de impurificación por el Paladiazó III en la muestra analizada de Paladiazó I es de un  $(24,6 \pm 0,6)$  % con una desviación típica de un 2,4 %.

Con objeto de evitar incurrir en errores derivados del hecho improbable, pero teóricamente posible de la coincidencia de los dos coeficientes de extinción molar, se consideró conveniente complementar el estudio utilizando otra reacción del Paladiazó III, con el fin de determinar igualmente el % de Paladiazó III, con el fin de determinar igualmente el % de Paladiazó III en mezclas de Paladiazó III-Paladiazó I.

La reacción elegida fue la de protonización del Paladiazó III en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, eligiéndose una concentración en ácido sulfúrico a la cual el reactivo Paladiazó III se encontrase protonado en una elevada proporción, mientras que el Paladiazó I no lo estuviese; con el fin de evitar solapamientos de los espectros respectivos a la longitud de onda del máximo de absorción del Paladiazó III protonizado. La concentración empleada fue 12 M y las medidas se realizaron a 655nm.

Primeramente se verificó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer (Fig 26); para ello se prepararon muestras en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M de concentraciones de Paladiazó III comprendidas dentro del intervalo de  $1,30 \cdot 10^{-6}$  M a  $1,8,2 \cdot 10^{-5}$  M, realizándose las medidas del valor de la absorbancia a 655 nm frente a un blanco espectrofotométrico de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M.

El coeficiente de extinción molar de esta reacción resultó ser de  $(5,73 \pm 0,07) \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>.cm.1. mientras que el del sistema Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) es de  $(8,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.1. La gran diferencia existente entre ambos coeficientes hace imposible que los resultados que se obtengan en este caso fuesen falsos debido a una coinci-

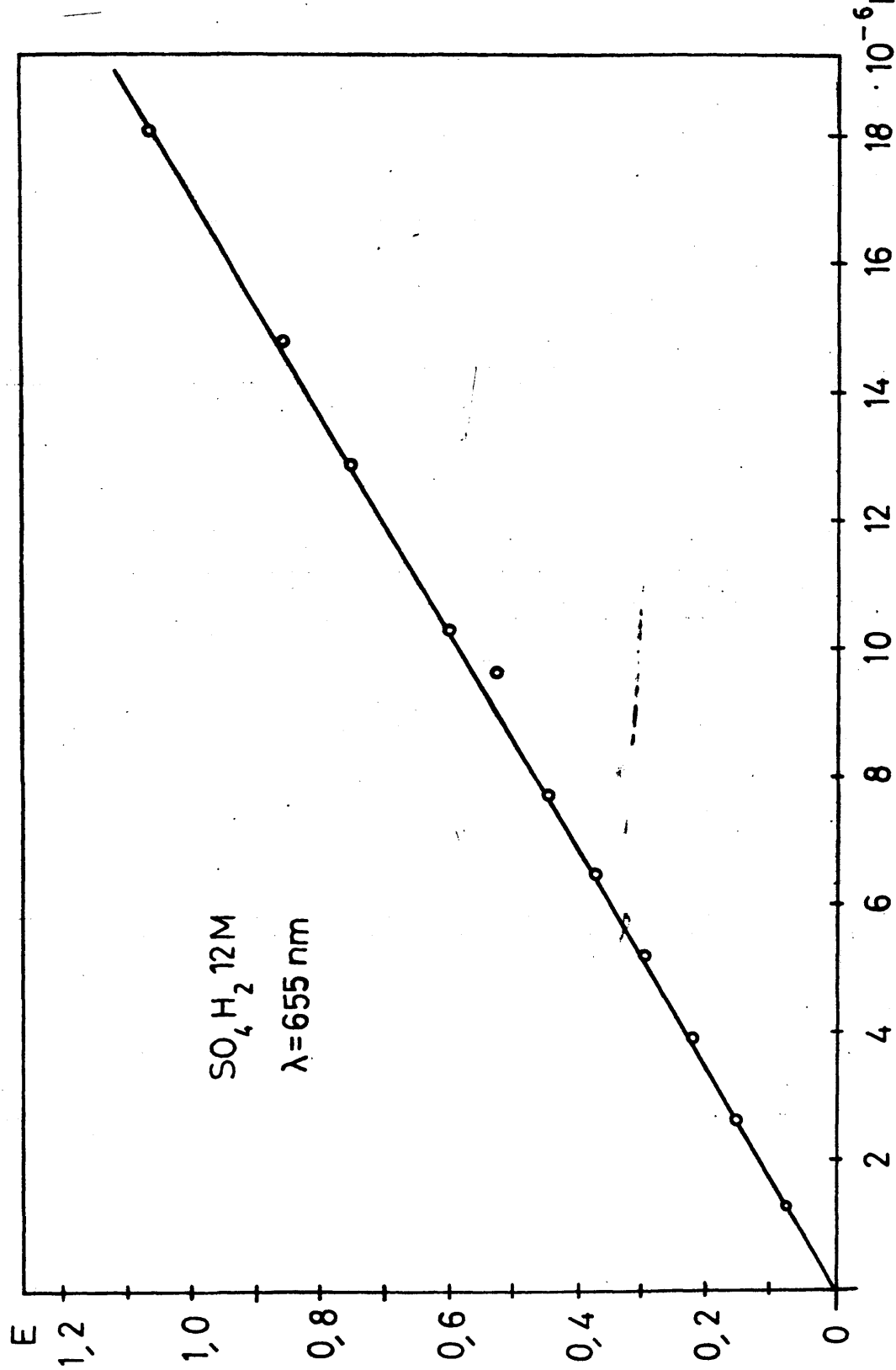


Fig 26



en el mismo.

Posteriormente se prepararon mezclas de Paladiazó III-Paladiazó I en diferentes proporciones y se realizaron las medidas del valor de la absorbancia a 655 nm, frente a un blanco espectrofotométrico de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M. Los valores obtenidos se llevaron a la gráfica de la ley de Lamber-Beer, determinándose la concentración total de Paladiazó III presente (supuesta la total ausencia de interferencia por el Paladiazó I a esta longitud de onda), restándose a continuación la concentración de Paladiazó III que se había puesto, obteniéndose así la concentración de Paladiazó III en exceso. De este modo se halló el % en peso de Paladiazó III existente en la muestra de Paladiazó I analizada.

Los resultados obtenidos se encuentran recogidos así mismo en la Tabla XII observándose una total coincidencia entre ellos y los obtenidos mediante el empleo de la reacción Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) (excepto para las proporciones 90-10 y 80-20, puesto que supone un error final de un 2,5 ó 5 %, lo cual está dentro del error del método espectrofotométrica).

Por último la fracción de la muestra de Paladiazó I empleada, que precipita en  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M y que posteriormente se disolvió en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M originando el típico color verde esmeralda característico del Paladiazó III, produjo un valor de la absorbancia medido a 655 nm que llevado a la gráfica de la ley de Lambert-Beer y haciendo los cálculos oportunos dió como resultado una impurificación de un 27 % de Paladiazó III en la muestra de Paladiazó I analizada, dato este muy concordante con los obtenidos mediante el empleo de las mezclas binarias sintéticas antes referidas.

Resumiendo, se puede concluir asegurando la realidad del hecho claro y rotundamente comprobado de la impurificación del preparado de Paladiazó I utilizado por su correspondiente bis-[azo-fenil]-compuesto, paladiazó III. Esta impurificación se puede determinar cuantitativamente mediante una reacción de protonización en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M, o bien de com-

Otro hecho interesante reside en la facilidad de purificación de este reactivo, bien en  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,5 M (máxima insolubilidad del Paladiazó III) o bien más rápidamente, en  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M en presencia de ácido sulfámico y de  $\text{Th(IV)}$ .

Por otro lado se puede destacar el hecho de la ausencia total de interferencias originadas por el reactivo Arsenazo I en las dos reacciones que se han venido mencionando.

TABLA XII

Protonización del Paladiazó III en $\text{SO}_4\text{H}_2$ 12 M				Complejo Mixto paladiazó III-Ca-Mo(VI)			
Paladiazó III (%)	Paladiazó I (%)	% Paladiazó III en el Paladiazó I	Paladiazó III (%)	Paladiazó I (%)	% Paladiazó I en el Paladiazó	Paladiazó III (%)	Paladiazó I (%)
90	10	7,69	90	10	17,09		
80	20	21,70	80	20	25,63		
50	50	25,27	50	50	27,65		
25	75	24,17	25	75	25,09		
5	95	24,23	5	95	23,87		
0	100	24,17	0	100	24,23		

$$\bar{X} = (24,6 \pm 0,6) \%$$

$$S = 0,6$$

El Paladiazó III, como se había visto en el estudio previo de reacciones a la gota, forma un complejo de color azul fuerte, en hexametilentetramina, con el  $\text{Ca(II)}$  a partir de pH superiores a 6; el registro espectrofotométrico del mismo, realizado en un exceso de catión, dió como resultado la aparición de dos máximos, uno primario a  $\lambda = 580\text{nm}$  y otro secundario a  $\lambda = 630\text{ nm}$ . Este último coincide con el que presenta el reactivo a pH inferiores a 9. El estudio espectrofotométrico completo de este complejo fue realizado por Alvarez Jimenez en este mismo Departamento (4,100), comprobándose que el pH óptimo de formación del mismo era francamente alcalino (medio  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 11); en este medio el máximo secundario del reactivo ya no aparece, observándose exclusivamente la presencia en el espectro del complejo de un máximo a 595 nm.

Durante el estudio realizado con el fin de encontrar reacciones selectivas para cada uno, de los mono- y bis-azo derivados del ácido cromotrópico, repetidamente mencionados (con objeto de poder analizar cuali- y cuantitativamente cada uno de ellos, en productos comerciales impuros) se encontró como ya se ha detallado en el apartado anterior la existencia de un complejo ternario de color azul turquesa originado entre el Paladiazó III, el molibdato amónico y el  $\text{Ca(II)}$ . Esta reacción resultó ser específica para el Paladiazó III, puesto que ni el Arsenazo III, el o-p-Arsenazo III, el Arsenazo I ni el Paladiazó I la originaban (Fig. 17).

Con el fin de poder aplicar esta nueva reacción selectiva al análisis del reactivo Paladiazó III en mezclas de distintos "arsenazos", hubo que hacer un estudio de las condiciones óptimas de formación del mismo. De igual modo, a la vista de sus peculiares características, por un lado el hecho en sí de tratarse de un complejo ternario y por otro lado las conclusiones previas francamente positivas

Primeramente se verificó que, en efecto, dicho complejo era realmente ternario, para ello se registró el espectro del reactivo, del reactivo más molibdato y de este último más calcio, así como el del sistema Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI). Las distintas muestras se prepararon en exceso de Ca(II), de  $\text{MoO}_4^{2-}$  o de ambos. Dado que el  $\text{pH} \geq 7$  se origina el complejo binario, los sistemas se formaron a  $\text{pH} = 4,15$  en medio  $\text{AcH-AcNa}$ . Al observar visualmente las diferentes disoluciones, la única que presentaba el color típico del complejo era aquella en la que concurrían los tres reaccionantes, las otras tres disoluciones, la única que presentaba el color típico del complejo era aquella en la que concurrían los tres reaccionantes, las otras tres disoluciones eran de color violeta o ligeramente morado, este hecho se corroboró al examinar los registros obtenidos al barrer la zona comprendida entre 350-700 nm, midiendo frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada. La concentración de reactivo fue de  $C_L = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , siendo  $C_{\text{Mo}}/C_L = 80$  y  $C_{\text{Ca}}/C_L = 80$ .

En la fig. 27 se pueden observar los cuatro espectros obtenidos, en ella vemos la existencia en el sistema ternario Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) (Fig. 27-IV) de un máximo primario a  $\lambda = 640 \text{ nm}$  que exhibe un ligerísimo efecto batacrómico con respecto al reactivo ( $\lambda = 625 \text{ nm}$ ) (Fig. 27-I) pero, en cambio, su efecto hipercrómico es muy considerable y un máximo secundario a  $\lambda = 590 \text{ nm}$ , que coincide con el que presenta el sistema binario a valores de pH neutros o alcalinos, pero como se puede apreciar en la figura no lo exhibe a pH ácidos puesto que no existe formación de dicho sistema. (Fig. 27-III). El sistema Paladiazó III-Mo(VI) se encuentra representado en la Fig. 27-II.

El orden de adición que se ha seguido en todo el estudio ha sido: primeramente el reactivo, en segundo lugar el medio tamponante, en tercer lugar el molibdeno y por último el Ca(II), enrasando y homogeneizando a continuación con agua destilada.

Con objeto de comprobar si este complejo lo producían

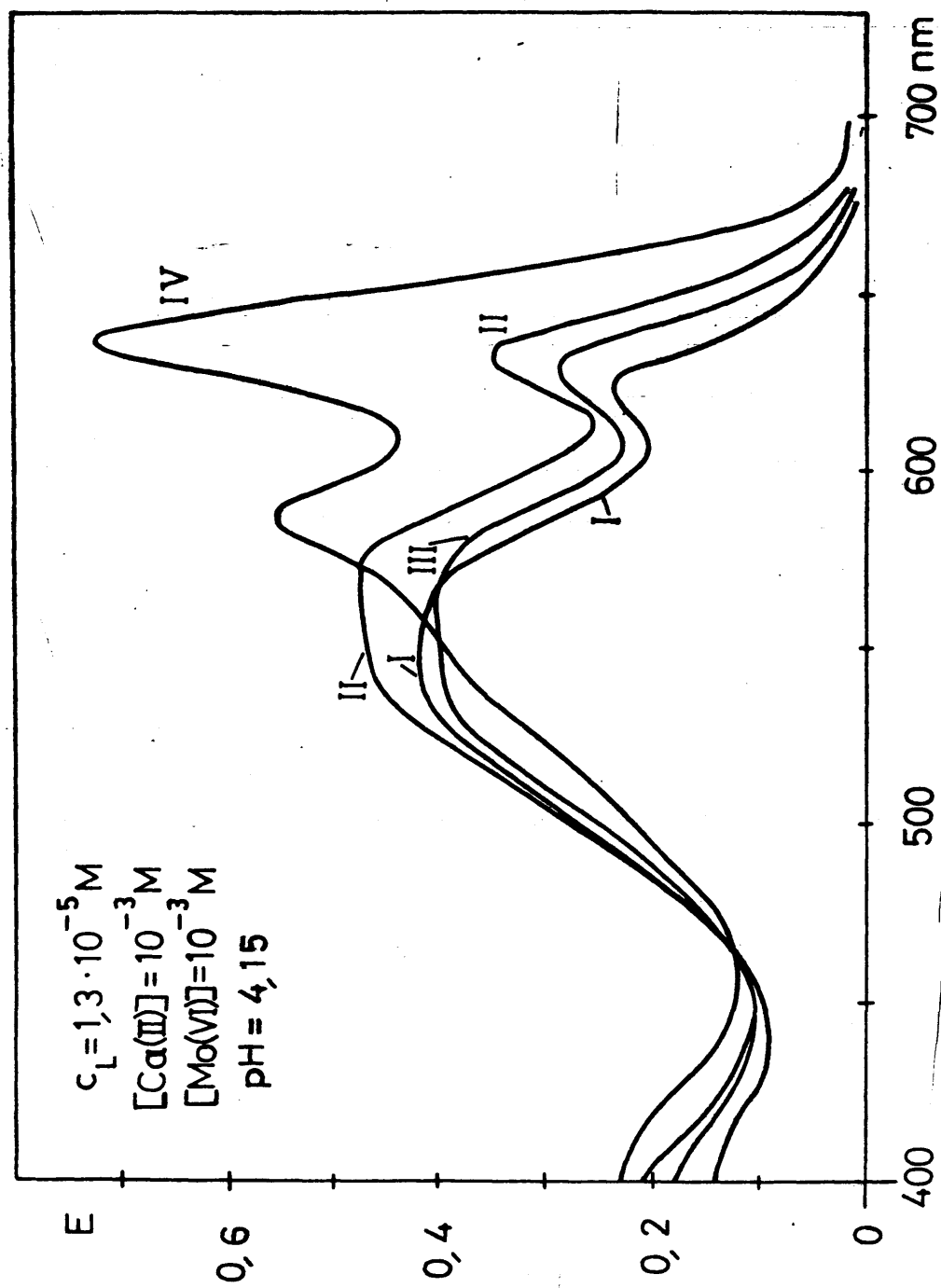


Fig 27

ron unas muestras, en las que se trabajó en exceso de  $\text{MoO}_4^{=}$  ( $C_{\text{Mo}}/C_{\text{L}} = 80$ ) y del catión ensayado ( $C_{\text{M}}/C_{\text{L}} = 240$ ), a un pH = 4,15 en medio AcH-AcNa. Como cationes se ensayaron el Be (II), Mg(II), Sr(II) y Ba(II), a los que se les unió el al calino Li(I).

Los resultados obtenidos al registrar dichos sistemas, barriendo la zona comprendida entre 400 y 700 nm. se reproducen en al Fig. 28. El sistema Paladiazó III-Mo(VI)-Ba (II) (Fig. 28-IV) presenta un espectro semejante al originado por el Ca(II) pero con un efecto hipocrómico considerable con respecto a aquél; el color observado para dicho sistema es morado, mientras que el complejo Paladiazó III-Mo(VI)-Sr(II) (Fig.28-V) es de color azul menos intenso que el del Ca(II), pero exhibe una forma y unas características espectrales muy semejantes al del sistema que nos ocupa, aunque el efecto hipocrómico es todavía considerable.

#### 2.8.3.1. Cinética del sistema complejo mixto

Una de las variables a estudiar en primer lugar fue la velocidad de reacción, así como la estabilidad del complejo formado, con el transcurso del tiempo.

Para ello, se preparó una muestra del sistema Paladiazó III-  $\text{MoO}_4^{=}$ -Ca(II) para una relación  $C_{\text{Mo}}/C_{\text{L}} = 80$  y  $C_{\text{Ca}}/C_{\text{L}} = 160$  siendo  $C_{\text{L}} = 1,28 \cdot 10^{-5}$  M, en un medio biftalato /ftálico pH = 2,4, midiéndose la absorbancia a 640 nm, a intervalos crecientes de tiempo, que oscilaron desde el instante de su formación hasta transcurridas 48 horas.

De la observación de las medidas obtenidas se puede deducir que el complejo se forma instantáneamente, nada más añadir la disolución de Ca(II), manteniéndose constante la absorbancia durante los primeros cuarente minutos, decreciendo los veinte minutos siguientes en un 5 %, para mantenerse a continuación constante hasta, al menos, cuarenta y ocho

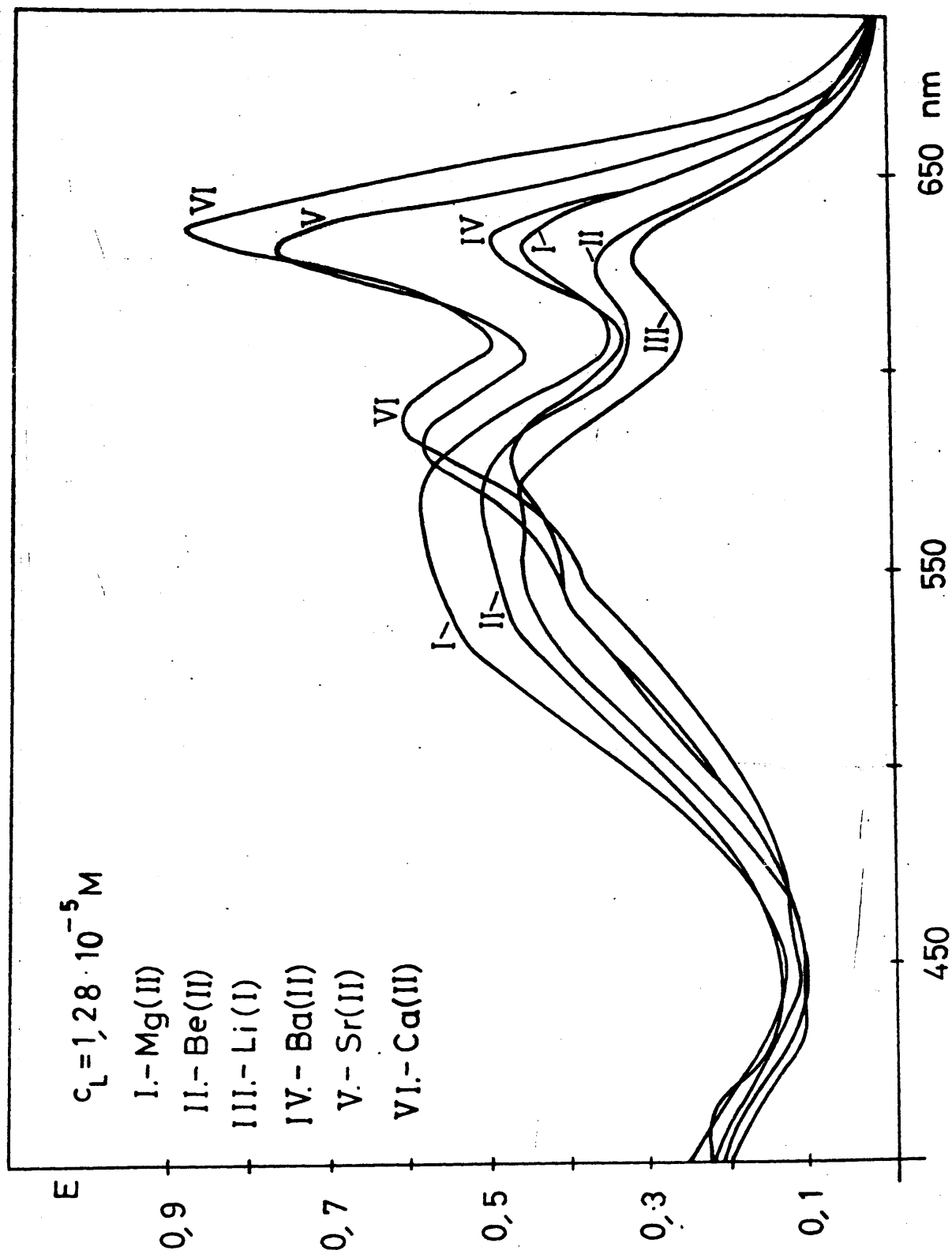


Fig 28



### 2.8.3.2.- Influencia del pH :

Con objeto de conocer la zona de pH en donde el complejo exhibe unas mejores características espectrales, se preparó una serie de muestras del sistema Paladiazó III-Mo(VI)-Ca(II) en las que se fue variando el pH. Dado que a partir de un pH = 6 ya empieza a formarse el complejo binario, en principio se eligió la zona de pH comprendida entre 2 y 4 , variándose el mismo de 0,2 en 0,2 unidades.

El tampón elegido fue biftalato-ácido ftálico, el cual se obtuvo por adición de ácido perclórico 0,1 M sobre una disolución del biftalato potásico 0,1 M hasta llegar al pH deseado, dichos valores de pH se midieron mediante la utilización del pH-metro.

Dado que para que tuviera lugar la formación del complejo se hacía necesaria la presencia de un gran exceso de  $\text{MoO}_4^{2-}$  y de Ca(II) sobre la concentración existente del reactivo, como se detallará posteriormente, este estudio se realizó al igual que el estudio cinético para una concentración de ligando  $C_L = 1,28 \cdot 10^{-5}$  M siendo  $C_{\text{Mo(VI)}} = 10^{-3}$  M ( $C_{\text{Mo}}/C_L \simeq 80$ ) y  $C_{\text{Ca(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$  M ( $C_{\text{Ca}}/C_L \simeq 160$ ). Las medidas de la absorbancia se realizaron a la longitud de onda del máximo del complejo (640 nm) y dentro del intervalo de tiempo en el que el mismo es estable.

El estudio se ha llevado a cabo por duplicado, encontrándose los resultados obtenidos en la Fig. 29-A , en ella se puede observar que la absorbancia del sistema se mantiene constante desde un pH 3,0 a 3,8 para pH superiores a 3,8 e inferiores a 3,0 la absorbancia decrece considerablemente, por ello se eligió como pH óptimo el de 3,5.

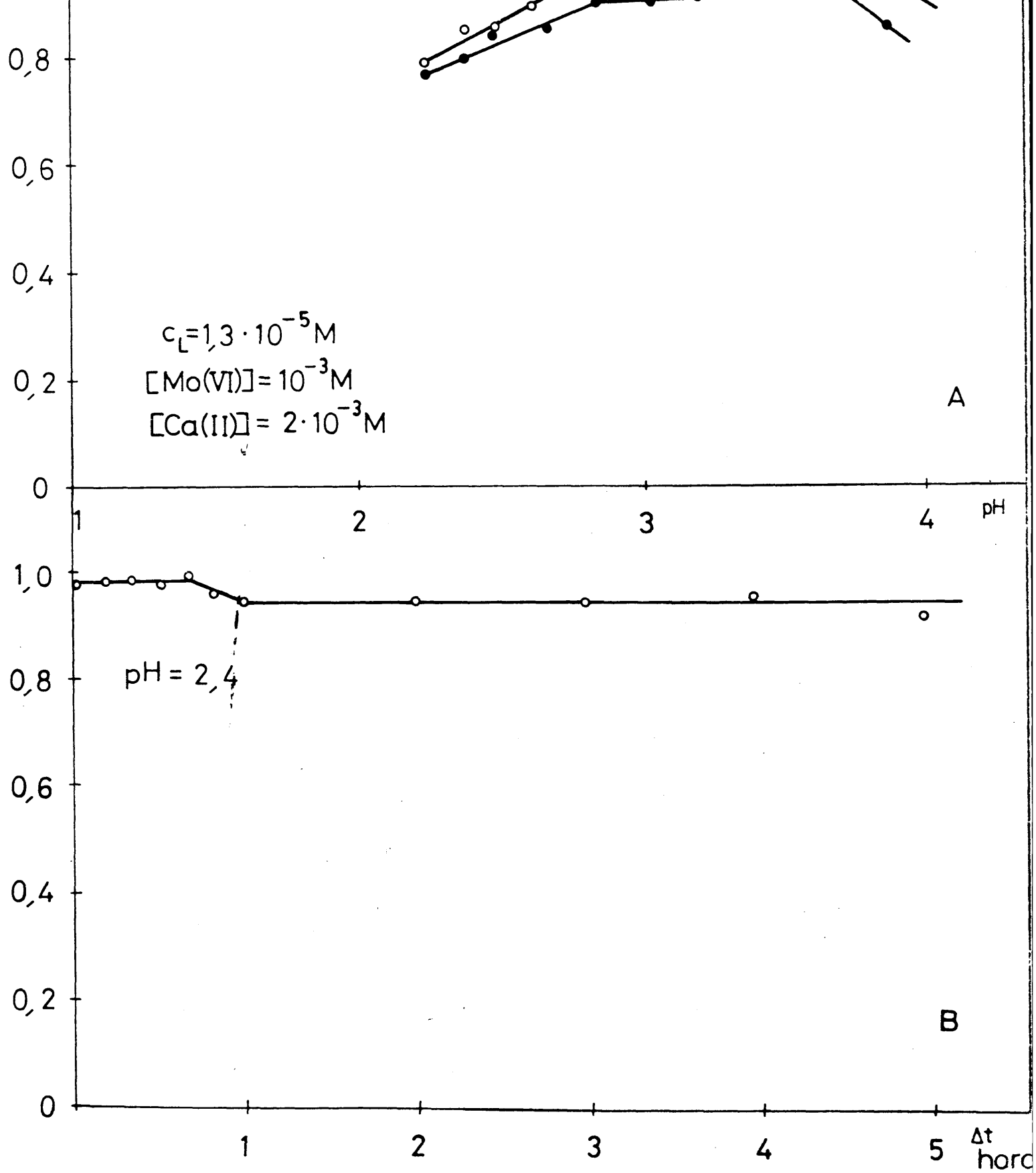


Fig 29

Con objeto de conocer cómo influyen el exceso de  $\text{Ca(II)}$  y de  $\text{MoO}_4^{=}$  sobre la disociación del complejo mixto que se está considerando, se prepararon muestras al pH elegido como óptimo ( $\text{pH} = 3,5$ ), en las que se fue variando la concentración de  $\text{MoO}_4^{=}$  o de  $\text{Ca(II)}$  manteniendo constante la concentración de reactivo y de  $\text{Ca(II)}$  o de  $\text{MoO}_4^{=}$  respectivamente.

En todas las muestras se mantuvo constante una concentración de ligando  $C_L = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; primeramente se hicieron dos series en las que se mantuvo constante la relación  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L = 1$  o  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L = 1$ , variándose la concentración de  $\text{Ca(II)}$  o de  $\text{MoO}_4^{=}$  respectivamente, desde una relación  $C_{\text{Ca}}/C_L$  o  $C_{\text{Mo}}/C_L$  de 1 a 80. En ninguna de las dos series se observó la aparición del color propio del complejo, siendo la coloración semejante a la del reactivo o bien algo más morada, por este motivo no se realizaron medidas de su absorbancia.

Posteriormente se prepararon otras dos series para la misma concentración de ligando, en las que la relación  $C_{\text{Mo}}/C_L$  o bien  $C_{\text{Ca}}/C_L$  se mantuvo constante, e igual a 10, variándose la proporción del otro componente,  $\text{Ca(II)}$  o  $\text{MoO}_4^{=}$  respectivamente; esta variación ( $C_{\text{Ca}}/C_L$  o  $C_{\text{Mo}}/C_L$ ) se realizó para valores comprendidos entre 10 y 300. En ningún caso se consiguió lograr el equilibrio, ya que los espectros no presentan la forma típica del sistema Paladiazó III-Mo(VI)-Ca(II) y únicamente los puntos finales de ambas series muestran el color azul característico, pero las absorbancias obtenidas daban valores muy inferiores a los alcanzados con excesos mayores.

A la vista de estos resultados se siguió aumentando el exceso de los diferentes componentes; de este modo se prepararon dos series para relaciones de  $C_{\text{Ca}}/C_L$  y  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L$  iguales a 30 y manteniendo constante dicha relación se fue variando la proporción del otro componente. Los resul-

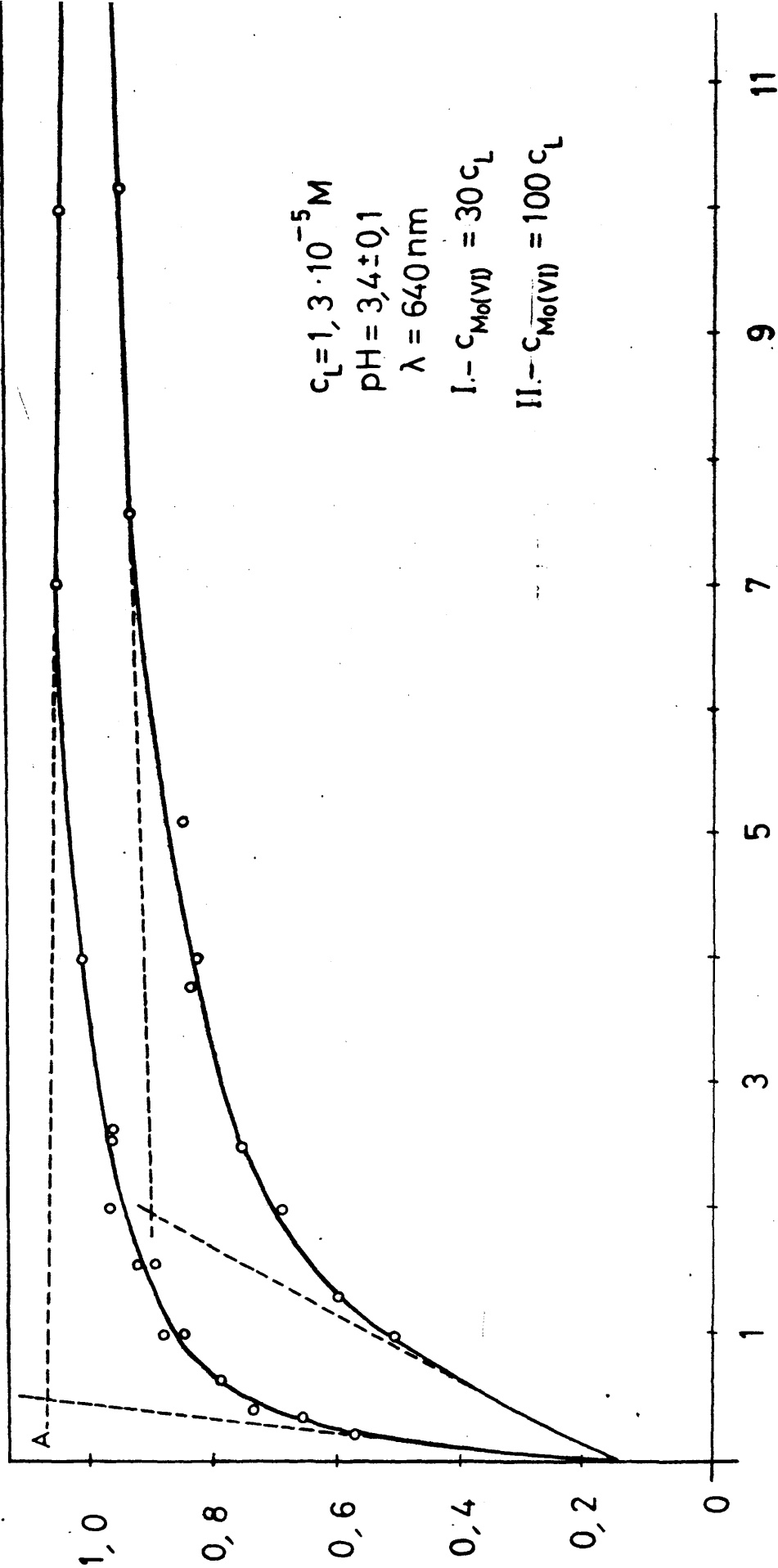


Fig 30

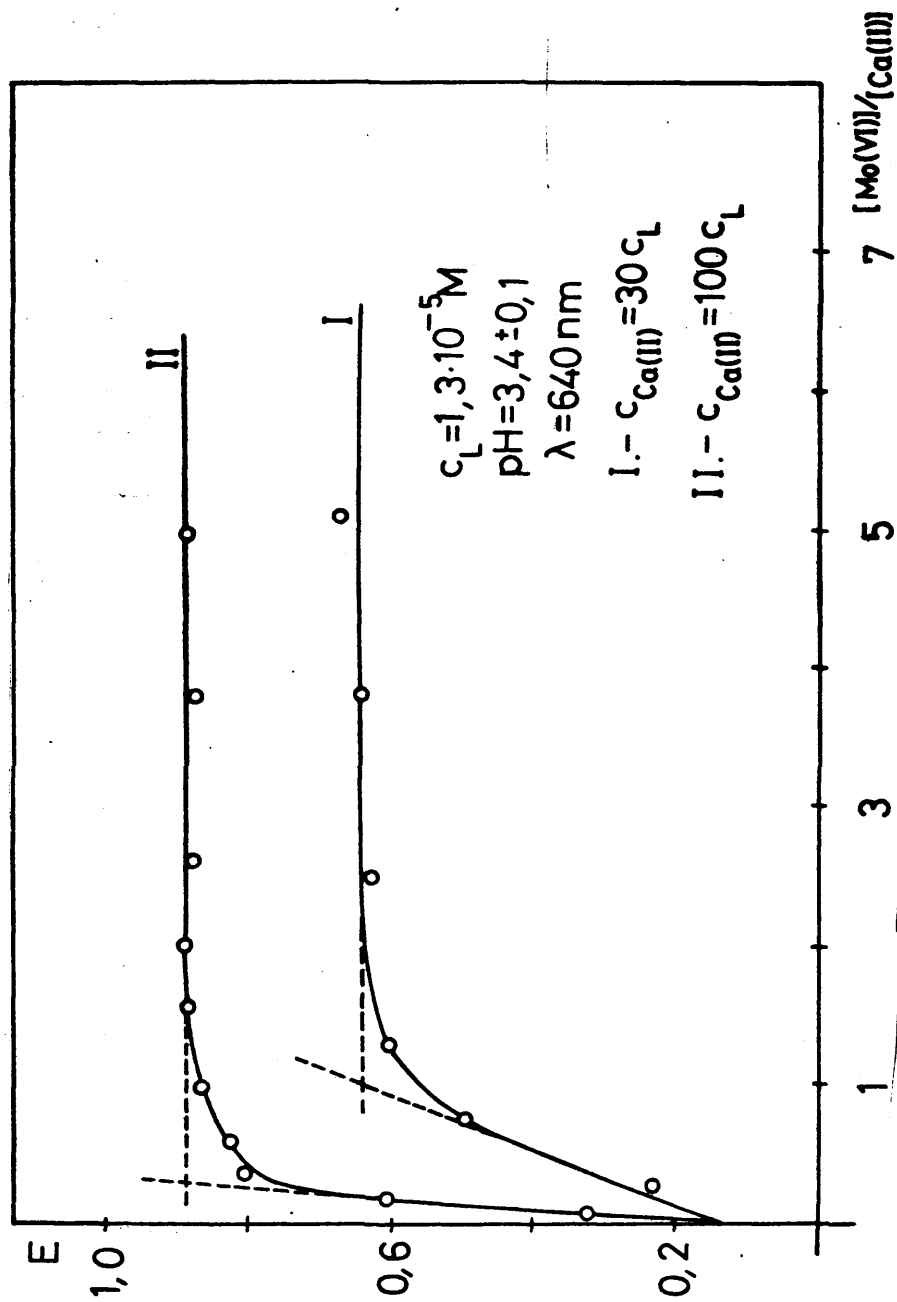


Fig 31

En dichas representaciones se puede observar el hecho de que si se mantiene constante la relación  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L$  y se varía la concentración en  $\text{Ca(II)}$  se va produciendo un gran aumento en el valor de la absorbancia a medida que aumenta dicha concentración; pero si se mantiene constante la relación  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L$  el incremento de absorbancia producido al aumentar la concentración de  $\text{MoO}_4^{=}$  es mucho menor, llegándose pronto a una situación de equilibrio, aunque el valor máximo de la absorbancia obtenido es considerablemente más bajo que el alcanzado en la otra serie.

En estas mismas figuras, se han incluido otras funciones, obtenidas para relaciones  $C_{\text{Mo(VI)}}/C_L$  o  $C_{\text{Ca}}/C_L = \text{cte}$ , iguales a 100; el mismo hecho observado para la otra relación y que se menciona en el párrafo anterior se produce igualmente en este caso. Así, en la gráfica en que  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L = 100 = \text{cte}$ , se logran absorbancias máximas considerablemente mayores que en la relación  $C_{\text{Ca(II)}}/C_L = 30$ , pero la variación en la concentración de  $\text{MoO}_4^{=}$  influye poco sobre el valor de la absorbancia, puesto que para relaciones del orden de  $\text{MoO}_4^{=}/\text{Ca(II)} = 1,5$  ó  $2,0$  el valor de la misma se mantiene constante.

En la gráfica que representa los valores de la absorbancia obtenidos para la relación  $C_{\text{MoO}_4^{=}}/C_L = 100 = \text{cte}$ ; se observa que los máximos producidos son ligeramente superiores a los obtenidos para la relación  $C_{\text{MoO}_4^{=}}/C_L = 30 = \text{cte}$ ., observándose igualmente la gran influencia que tiene la variación de la concentración de  $\text{Ca(II)}$  sobre la disociación del complejo, necesitándose al menos una relación  $C_{\text{Ca(II)}}/C_{\text{Mo(VI)}} = 4$  para alcanzar valores de absorbancia constantes.

Dado que el complejo parece estar muy disociado, puesto que son necesarios grandes excesos tanto de  $\text{MoO}_4^{=}$  como de  $\text{Ca(II)}$  para lograr desplazar favorablemente el equilibrio,

relación estequiométrica  $C_{Ca(II)}/C_{Mo(VI)}$  presente en el sistema ternario.

Con objeto de conseguir una disminución de la disociación se llevó a cabo la formación del sistema complejo mixto en un medio menos polar, como es el medio agua-acetona (10-40 %). Se prepararon para ello dos series, una en la que se mantuvo constante la relación  $C_{Mo(VI)}/C_L = cte. = 30$  y se fué variando la concentración de  $Ca(II)$ , y otra en la que se mantuvo constante la relación  $C_{Ca(II)}/C_L = 30$  y se varió la proporción de  $MoO_4^{=}$ . Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios ya que no se logró disminuir la disociación y por otra parte se producían fenómenos de precipitación, a medida que aumentaba la concentración de acetona.

Dado que inicialmente nos interesaba dicho complejo para el análisis cuantitativo del ligando y no de los otros reaccionantes, hecho este último que se podía lograr dada la selectividad de la reacción con respecto a los otros "arsenazos" y por otro lado la alta sensibilidad alcanzada siempre que se trabajó con elevadas concentraciones de  $Ca(II)$  y de  $MoO_4^{=}$ , se procedió a verificar el intervalo de la concentración de reactivo en que se cumple la ley de Lambert-Beer.

#### 2.8.3.4.- Verificación de la ley de Lambert-Beer.

Como ya se ha detallado en el apartado anterior, el reactivo cumple la ley de Beer en el intervalo de concentración estudiado que comprende desde  $6,5 \cdot 10^{-7}$  moles/litro a  $1,4 \cdot 10^{-5}$  moles/litro.-

Las muestras se prepararon en un medio biftalato/Ftálico (pH = 3,5), para una relación aproximadamente 100 veces mayor en  $Mo(VI)$ ,  $C_{Mo(VI)}/C_L = 100$ , siendo  $C_L$  la máxima concentración de Paladiazó III empleada; la concentración de  $Ca(II)$  fue de  $6,2 \cdot 10^{-3}$  M, lo que supone una relación

de asegurarnos de que se había alcanzado el equilibrio de formación del complejo mixto en todos los puntos y se dedujeron a partir de los resultados obtenidos de la influencia del exceso de  $\text{Ca(II)}$  y de  $\text{Mo(VI)}$  sobre el sistema ternario.

Las medidas de la absorbancia se efectuaron a 640 nm frente a un blanco espectrofotométrico que contenía las distintas disoluciones que entran a formar parte del sistema, con excepción del reactivo Paladiazó III; los resultados obtenidos se reproducen en la Fig. 25.



Dado que el sistema que nos ocupa se encuentra muy disociado, siendo necesario trabajar en un gran exceso de molibdato amónico y de  $\text{Ca(II)}$  con objeto de poder desplazar el equilibrio de forma cuantitativa hacia la formación del complejo mixto, pareció lógico pensar la necesidad de controlar la fuerza iónica del medio con el fin de disminuir la disociación del sistema.

Para ello se preparó una serie, al al pH óptimo elegido ( $\text{pH} = 3,4 \pm 0,1$ , en biftalato-ftálico), en la que se fue variando la fuerza iónica presente, manteniendo constante la concentración en  $\text{Ca(II)}$ , en Molibdato amónico y en Paladiazó III ( $C_L = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C_{\text{MoO}_4} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$  y  $C_{\text{Ca(II)}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ). A continuación se efectuaron las medidas de valor de la absorbancia a 640 nm. De los resultados obtenidos se deduce que es necesario trabajar a  $\mu \leq 0,01$ ; para valores superiores se produce una notable disminución en el valor de la absorbancia, lo que implica una mayor disociación del complejo mixto. Visualmente, igualmente se observa que solo en aquellos matraces que se ha mantenido la  $\mu \leq 0,01$  aparece el color azul intenso característico del complejo ternario, mientras que para  $\mu > 0,01$  los colores son azul-morados o morados.

El mismo efecto logrado sobre la disociación del complejo, mediante la disminución de la fuerza iónica presente en el medio, se consigue aumentando la concentración de  $\text{Ca(II)}$  existente. Así si se mantiene una  $\mu = 0,05$  para una relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III} \approx 150$  se alcanza un valor de la absorbancia idéntico al que se obtiene para  $\mu = 0,01$  y una relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III} = 20$ .

El efecto producido por el  $\text{Ca(II)}$  sobre la disociación del complejo mixto no lo produce el ión molibdato, ya que si se mantiene la  $\mu = 0,05$ , la absorbancia del sistema no varía prácticamente desde una relación  $\text{MoO}_4/\text{Paladiazó III} = 50-240$  (como máxima estudiada), siendo aquella notablemente inferior a la alcanzada a una fuerza iónica menor; no observándose visualmente la aparición del color azul ca-

Con el fin de poder estudiar la estequiometría del complejo se eligió para las posteriores investigaciones una fuerza iónica constante e igual a  $\mu = 0,005$ , ya que de este modo se alcanza el equilibrio para excesos de Ca(II) y de  $\text{MoO}_4^{=}$  inferiores a los necesarios para fuerzas iónicas más altas.

A partir de los datos suministrados por este experimento se puede deducir la mayor influencia del Ca(II) sobre el equilibrio de disociación del complejo, hecho igualmente comprobado en el experimento descrito en el apartado anterior.

#### 2.8.3.6.- Influencia del orden de adición de los reactivos.

Aunque los complejos binarios Paladiazó III-Mo(VI) y Paladiazó III-Ca(II) al pH de trabajo (tampón ftálico-biftalato, pH = 3,4) representan unas características espectrofotométricas con respecto al reactivo muy deficientes (Fig. 27), el paso al complejo ternario se hace a través de los reactivos binarios.

Por este motivo se intentó encontrar un orden de adición apropiado en el que se formase directamente el complejo mixto.

Se eligieron unas concentraciones de reaccionantes para las cuales no aparece el típico color azul característico del complejo ternario, con el fin de observar si en alguno de los órdenes ensayados, aquel se formaba directamente sin pasar por el correspondiente binario.

Se realizaron las medidas para relaciones  $\text{MoO}_4^{=}$ /Paladiazó III o Ca(II)/Paladiazó III  $\approx 100$ , siendo la concentración del Paladiazó III de  $1,28 \cdot 10^{-5}$  M; para cada una de las series se prepararon dos muestras para dos concentraciones diferentes de Ca(II) o de Mo(VI) respectivamente ( $C_{\text{Ca(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M y  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $C_{\text{Mo(VI)}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  M y  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M); en todos los casos se mantuvo la fuerza iónica constante e

Para cada una de las concentraciones en que se trabajó, se ensayaron tres órdenes de adición diferentes:

- a) Paladiazó III-medio tamponante-molibdato amónico-Ca(II)
- b) Paladiazó III-medio tamponante-Ca(II)-molibdato amónico.
- c) medio tamponante-Ca(II)-molibdato amónico- Paladiazó III

Los valores de la absorbancia que se obtuvieron a la longitud de onda del máximo del complejo mixto (640 nm) no difirieron en absoluto (dentro de cada una de las series en que se trabajó a la misma concentración) para ninguno de los tres órdenes de adición que se emplearon, no observándose visualmente en ningún orden la aparición del típico color azul del complejo ternario.

Una vez investigada la no influencia del orden de adición de los reaccionantes sobre la formación del complejo, se adoptó la utilización del mismo orden de adición que se había seguido hasta este momento, es decir: Paladiazó III-medio tamponante-molibdato amónico-Ca(II).

#### 2.8.3.7.- Estudio de la estequiometría del complejo mixto.

Con objeto de poder llegar a conocer la composición estequiométrica del complejo formado por el Paladiazó III, el molibdato amónico y el Ca(II) a un pH = 3,0-3,8 en un medio ftálico-biftalato, se llevaron a cabo diferentes investigaciones en las que se utilizaron los siguientes métodos encaminados a este fin; Método de la reacción molar, Método de las variaciones continuas isomolares y método de las rectas de Asmus.

##### a) Método de la relación molar

Con objeto de poder aplicar este método se efectuaron dos series de muestras en un medio tamponante ftálico-biftalato pH = 3,4, en las que se mantuvieron constantes las concentraciones de Ca(II) y de Paladiazó III y se fue varian

1,28.10<sup>-5</sup> M, diferenciándose una de otra en la relación de Ca(II)/Paladiazó III, siendo en una serie igual a veinte y en otra igual a cien. En todo momento se mantuvo una fuerza iónica constante e igual a  $\mu = 0,005$ . Las medidas de la absorbancia se realizaron dentro del intervalo de tiempo considerado como óptimo, a 640 nm, frente a un blanco espectrofotométrico de agua destilada.

Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Fig. 32; en ella se puede observar que el punto de corte de las tangentes a ambos tramos rectos de la curva se producen para unas relaciones Mo(VI)/Paladiazó III iguales a 27,5 ó a 12,7 dependiente de que la relación Ca(II)/Paladiazó III valga 20 ó 100 respectivamente. En ambos casos el punto de corte se encuentra desplazado positivamente de la posición estequiométrica lo que indica, como ya se refirió en la descripción del método (II.3.4.2), la presencia de un complejo notoriamente disociado. En la fig. 32 se observa que la función no pasa por el origen debido a la absorbancia del complejo binario Paladiazó III-Ca(II), no siendo posible restar la absorbancia parásita debida a este complejo por no conocerse la concentración que existe libre del mismo en el medio, ya que por un lado no se conoce la estequiometría del complejo mixto y por otro el equilibrio por el cual se disocia ni el grado de disociación del mismo.

Otro hecho interesante a observar en ambas representaciones es la presencia en las mismas de un punto de inflexión (forma de S), lo que indicaría según lo expuesto en la descripción de este método (II.3.4.2) o bien en la del método en las rectas de Asmus (II.3.4.5.) que la relación Mo(VI)-Paladiazó III es distinta de 1.

Posteriormente se volvió a realizar otra serie en la que las concentraciones de Paladiazó III y de Mo(VI) se mantuvieron constantes e iguales a 1,28.10<sup>-5</sup> M y a 1,30.10<sup>-3</sup> M respectivamente ( $C_{\text{Mo(VI)}}/C_{\text{Paladiazó III}} \approx 100$ ), variándose en este caso la concentración de Ca(II). La serie de muestras se preparó en el tampón ftálico-biftalato pH = 3,4 y a fuerza iónica constante e igual a  $\mu = 0,005$ , siguiendo el

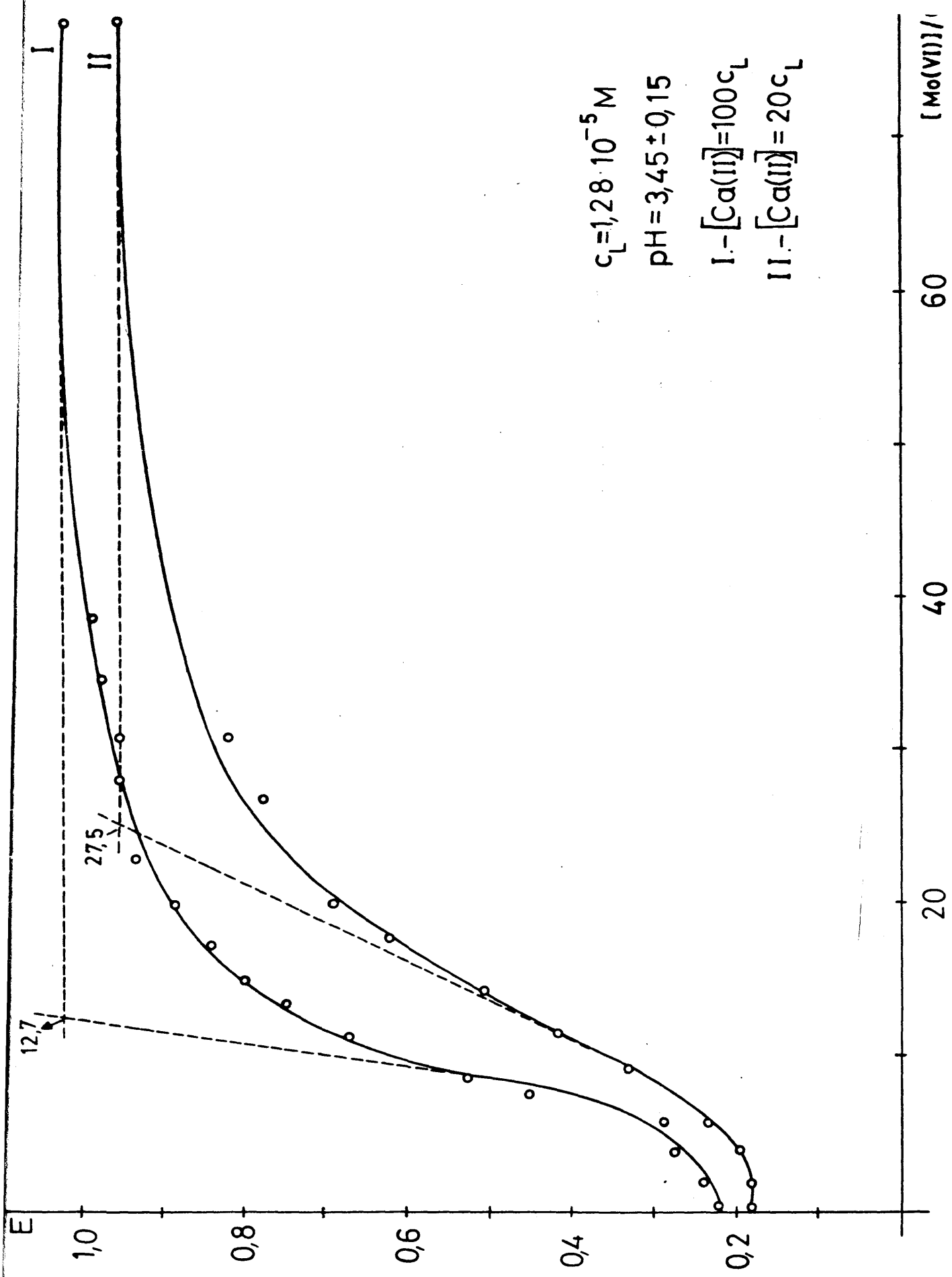


Fig 32

Las medidas espectrofotométricas se efectuaron frente a blancos de agua destilada a 640 nm.

Al representar el valor de la absorbancia frente a la relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III}$  (Fig. 33) se obtiene una curva que no presenta punto de inflexión (forma de S); luego según las deducciones teóricas del método, esto indicaría una relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III}$ , 1:1. El punto de corte de las tangentes a los dos tramos rectos de la curva tiene lugar para una relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III}$  igual a 4; el valor obtenido indicaría un desplazamiento positivo del punto de corte con respecto a la relación estequiométrica debido a la alta disociación exhibida por este complejo.

b) Método de las variaciones continuas isomolares.

Con objeto de poder aplicar este método se preparó una serie de muestras en las que se mantuvo la concentración de molibdato constante e igual a  $\text{MoO}_4^{2-} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , así como la suma de  $C_{\text{Ca(II)}} + C_{\text{PaIII}} = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \text{constante} = C_T$ ; variándose la fracción molar  $C_{\text{Ca(II)}}/C_T$ . Todas las muestras se mantuvieron a  $\text{pH} = 3,4$  mediante la adición de 5 ml de tampón ftálico-biftalato, controlándose que la fuerza iónica no fuese superior a 0,005.

Las medidas se realizaron en 640 nm frente a blancos que contuviesen la misma cantidad de Paladiazó III y molibdato que las correspondientes muestras.

Los resultados obtenidos se encuentran representados en la Fig. 34, en ella se puede observar que el punto de corte de las tangentes a ambos lados de la curva corresponde a una fracción molar de 0,48, lo que equivaldría a una relación  $\text{Ca(II)}/\text{Paladiazó III} = 1$ .

Este hecho concuerda con lo deducido a partir de los

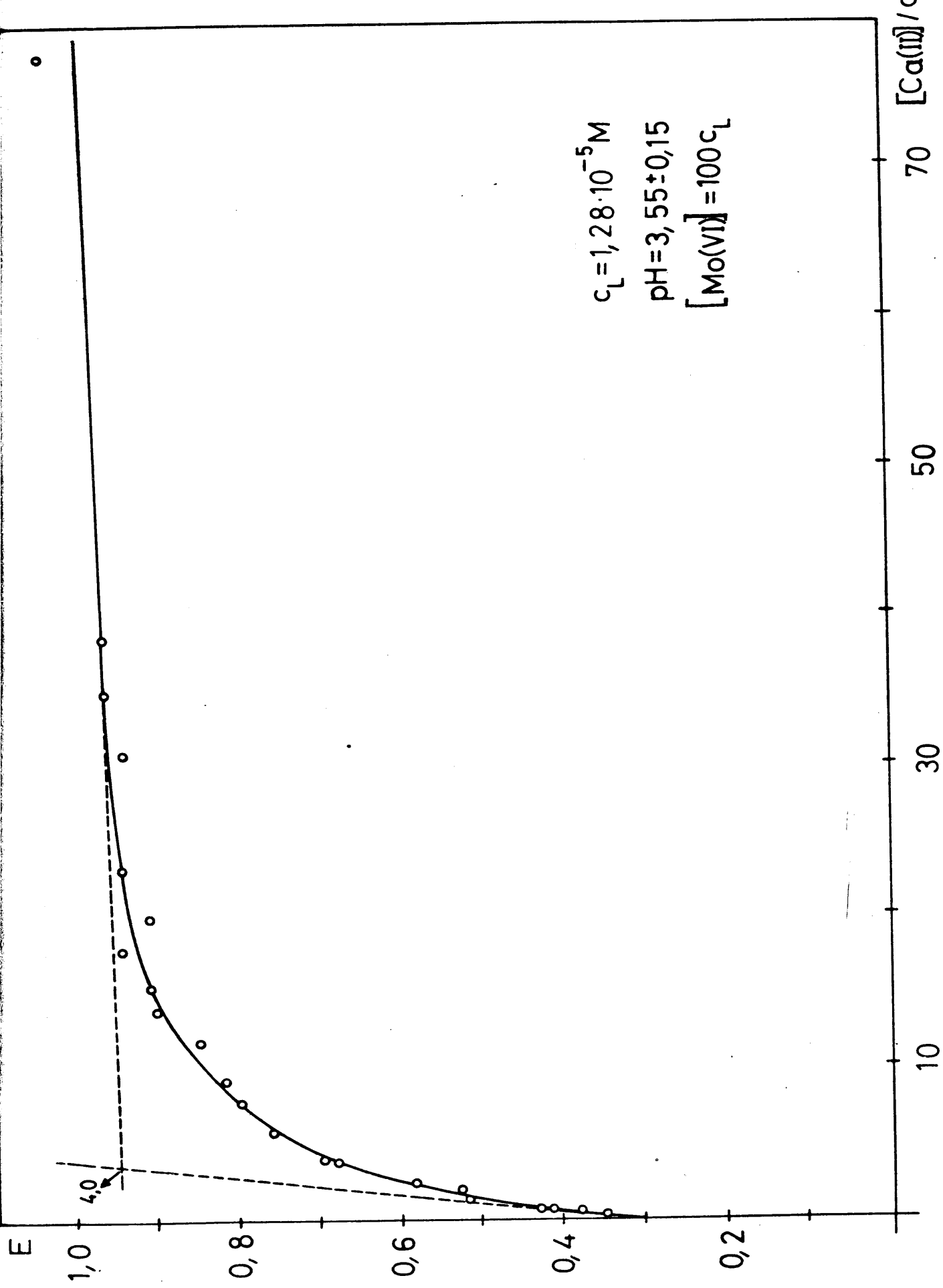


Fig 33

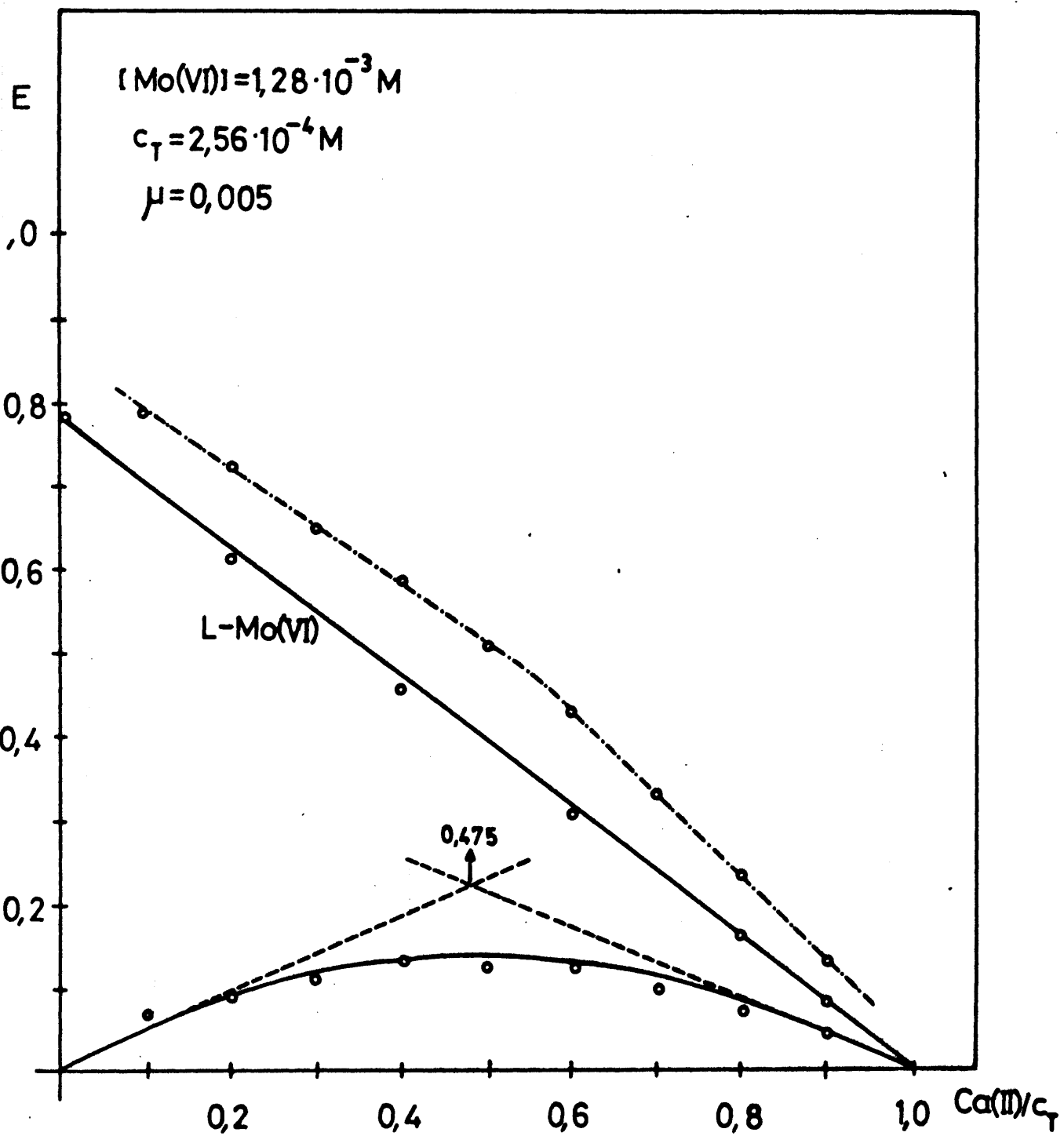


Fig 34



A continuación se intentó aplicar este mismo método con objeto de conocer la relación Mo(VI)/Paladiazó III en el complejo ternario formado en exceso de Ca(II). Para una  $C_T = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \text{cte.}$  y  $[Ca^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  no se producía prácticamente ninguna diferencia de color entre el blanco (complejo binario Paladiazó III-Ca(II)) y la muestra, lo cual se tradujo en unas variaciones de la absorbancia, medidas a 640 nm, inapreciables.

Dado que a esta concentración no se formaba el complejo ternario, se trabajó a una  $C_T$  mas elevada,  $C_T = 10^{-4} \text{ M} = \text{cte}$  y  $[Ca^{2+}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  obteniéndose unos resultados muy semejantes a los anteriores, ya que no existía prácticamente diferencia en el valor de la absorbancia entre la muestra y los respectivos blancos.

Por este motivo hubo de abandonarse este método como posible fuente de información para conocer la relación Mo(VI)/Paladiazó III, ya que dada la fuerte disociación que presenta el sistema, no se puede formar dentro del margen de concentraciones, prácticamente estequiométricas en que se trabaja.

### c) Método de las rectas de Asmus.

Los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de la relación molar, en el que se mantuvieron constantes las concentraciones de Paladiazó III y de Ca(II) y se fue variando la concentración de  $MoO_4^{2-}$  (Fig. 32-I) fueron utilizados con objeto de llevar a cabo este método.

Los valores que se emplearon fueron los que correspondían a relaciones molares mas pequeñas, con objeto de que cumplieran la condición que exige el método ( $C_L \text{ inicial} \approx$

La aplicación del mismo consiste en representar  $1/E$  frente a  $1/V^n$ , siendo  $V$ , el volúmen adicionado de la especie que varía su concentración a lo largo de la serie y " $n$ " un coeficiente que representa la posible relación estequiométrica existente entre el ión  $\text{Mo(VI)}$  y el Paladiazó III.

En nuestro caso los valores dados a " $n$ " han sido 0,25; 0,5; 1; 2 y 3.

Los resultados del tratamiento matemático de Asmus a los datos experimentales obtenidos al aplicar el método de la relación molar, se encuentran en la Tabla XIII. Al observar dicha tabla se puede ver que existen unos valores de la absorbancia  $E$  que representan las medidas de la absorbancia total (muestras medidas frente agua destilada), un valor  $E_B$  que representa la medida de la absorbancia del complejo binario Paladiazó III- $\text{Ca(II)}$  (ordenada en el origen en la Fig.32-I) y por último un valor de la absorbancia  $E'$  que representaría la absorbancia real del complejo ternario (en realidad habría que restarle el complejo binario libre, pero dado que los puntos elegidos para aplicar el método de Asmus han de cumplir que  $C_{\text{complejo}} \approx 0$ , se puede medir frente al binario total)

TABLA XIII

l molibdato (V)	E	1/E	1/E'	1/V <sup>n</sup>				
				n=0,25	n=0,5	n=1	n=2	n=3
,00	0,225*							
,25	0,245	4,08	50,0	1,41	2,00	4,00	16,00	64,00
,50	0,275	3,64	20,0	1,19	1,41	2,00	4,00	8,00
,60	0,285	3,51	16,7	1,13	1,29	1,67	2,78	4,63
,72	0,300	3,33	13,3	1,07	1,15	1,33	1,78	2,37
,90	0,335	2,98	9,1	1,02	1,05	1,11	1,23	1,37
1,00	0,375	2,67	6,7	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

valor de la absorbancia que corresponde a  $E_B$

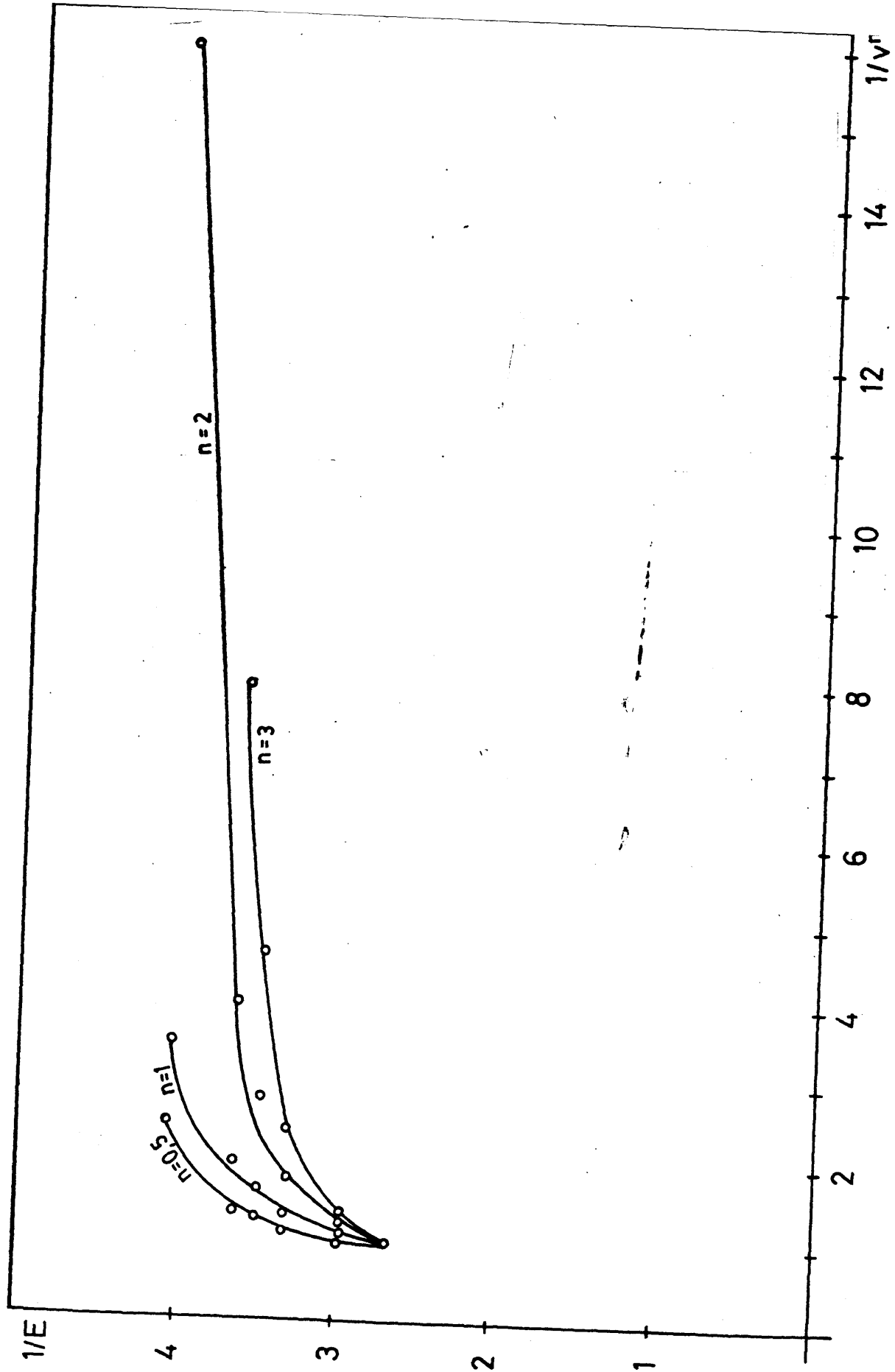


Fig 35

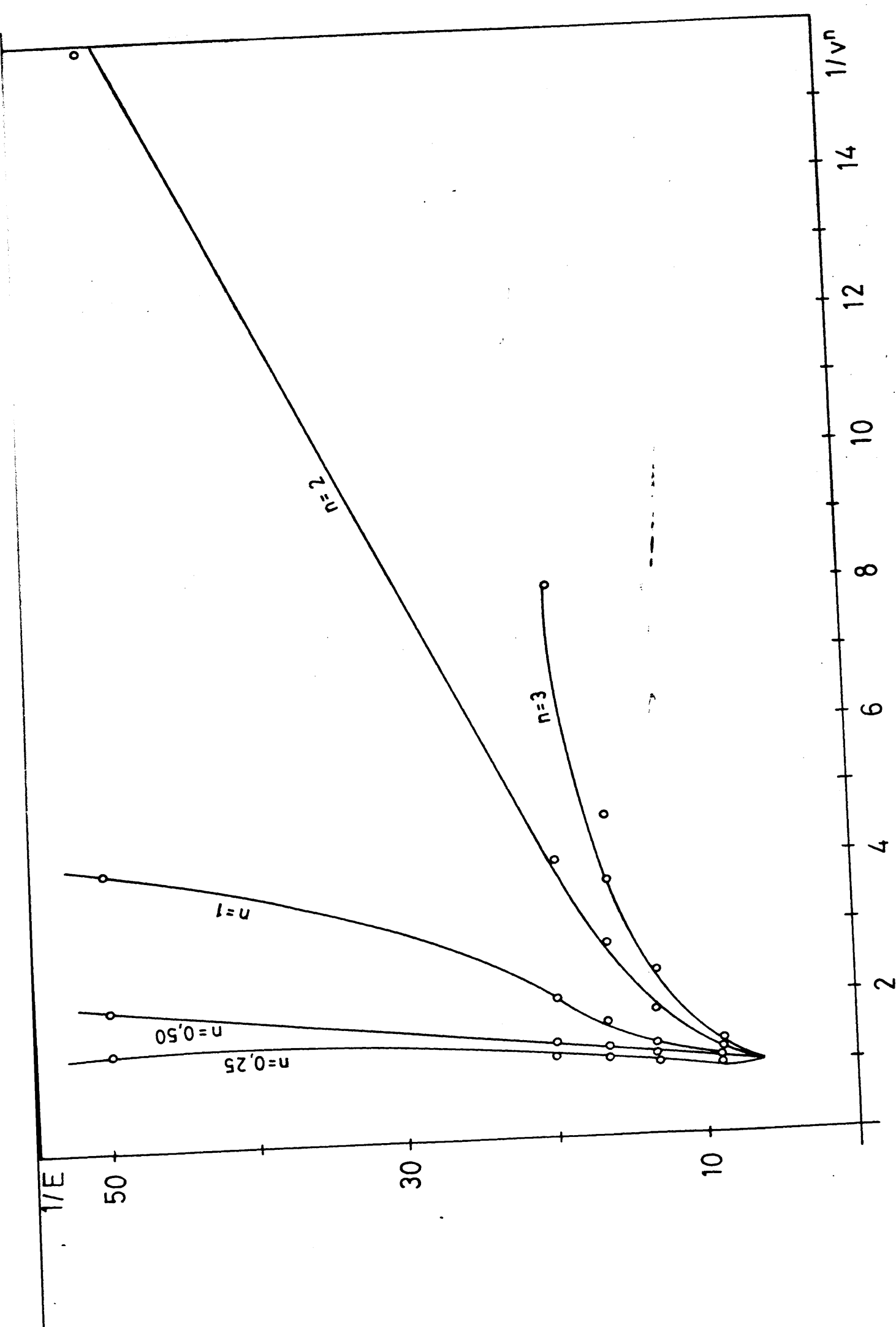


Fig 36

$1/E$  frente a  $1/V^n$  no se obtiene en ningún caso una recta, mientras que si se representa  $1/E'$  (valor de la absorbancia que realmente se debe al complejo mixto) frente a  $1/V^n$  se obtiene una recta para el caso en que  $n=0,5$  (Fig. 36), lo cual implicaría una relación estequiométrica  $\text{Mo(VI)}/\text{Paladiazó III}$ , 1:2.

Posteriormente y con objeto de conocer la relación  $\text{Ca(II)}$ -Paladiazó III en el complejo mixto formado en exceso de molibdato amónico, se volvió a aplicar este método de las rectas a los resultados experimentales que se obtuvieron al realizar una serie de muestras en las que se mantuvieron fijas las concentraciones de Paladiazó III y de molibdato amónico y se fue variando la concentración de  $\text{Ca(II)}$  (Fig. 33).

Los resultados se encuentran prepresentados en la TABLA XIV y al igual que en el caso anterior la representación gráfica se realizó utilizando los valores de  $1/E$  (siendo  $E$  la absorbancia total) o bien de  $1/E'$  (siendo  $E'$  los valores obtenidos al restar de la absorbancia total,  $E$ , la absorbancia debida al complejo binario Paladiazó III-Mo(VI)).

TABLA XIV

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo mixto Paladiazó III-Mo(VI)-Ca(II).

ml Ca(II) (V)	E	1/E	1/E'	1/V <sup>n</sup>			
				n=0,5	n=1	n=2	n=3
0,00	0,292*	3,42					
0,25	0,340	2,94	20,8	2,00	4,00	16,00	64,00
0,50	0,382	2,62	11,1	1,41	2,00	4,00	8,00
1,00	0,433	2,31	7,1	1,00	1,00	1,00	1,00
2,00	0,520	1,92	4,4	0,71	0,50	0,25	0,12
2,50	0,540	1,85	4,0	0,63	0,40	0,16	0,06
3,30	0,585	1,71	3,4	0,55	0,30	0,09	0,03
5,00	0,680	1,47	3,6	0,45	0,20	0,04	0,01

\* Valor de la absorbancia que corresponde a  $E_B$

valor de "n" una recta, pero si la representacion se efectúa partiendo de los datos de  $1/E'$  se obtiene una recta para "n" = 1 (Fig. 38), lo cual indica que la relación Ca(II)-Paladiazó III es 1:1.

Según todo lo expuesto parece ser que el complejo mixto estudiado presenta una relación estequiométrica, Paladiazó III-Ca-Mo igual a 2:2:1.

MARTELL Y CALVIN (122) han estudiado que el número de coordinación mas frecuente para el molibdeno es el de 8, pero también se ha encontrado compuestos con números de coordinación 6 y 4. El Mo(VI) octacoordinado aparece mas facilmente en compuestos sólidos (123, 124) mientras que en disolución acuosa, este número de coordinación se observa mas facilmente en compuestos de molibdeno con menor número de oxidación.

El Mo(V) y el Mo(VI), en solución acuosa, originan mas facilmente compuestos con número de coordinación 6.

En soluciones de pH ácido diluido, la complejación de ión Mo(VI) envuelve por lo general al ión molibdenilo,  $\text{MoO}_2^{2+}$ .

Han sido estudiados numerosos complejos del molibdeno con diferentes ligandos, pero muy pocos elementos sirven como átomos donadores para formar enlace con el Mo(VI), estos átomos han sido: oxígeno, nitrógeno, azufre y Selenio. En la molécula del ligando han de existir al menos dos átomos donadores para que se pueda originar un quelato circular, quedando el molibdeno como átomo central.

Un detallado estudio sobre la formación de complejos de molibdeno con algunos compuestos fenólicos ha sido publicada por HALMEKOSKI (125), así para el pirocatecol, el pirogalol y sus derivados propone este autor el siguiente mecanismo de reacción:

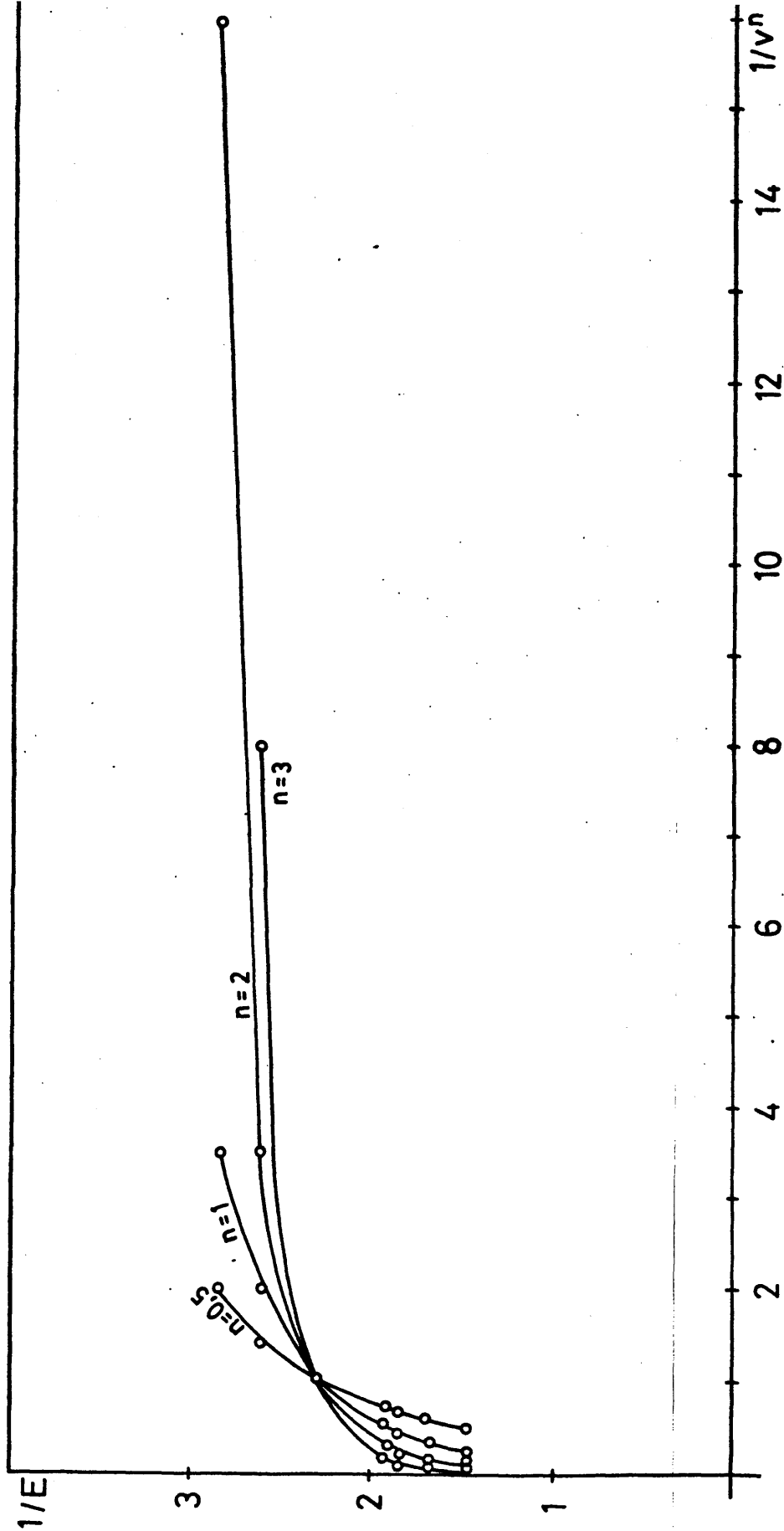


Fig 37

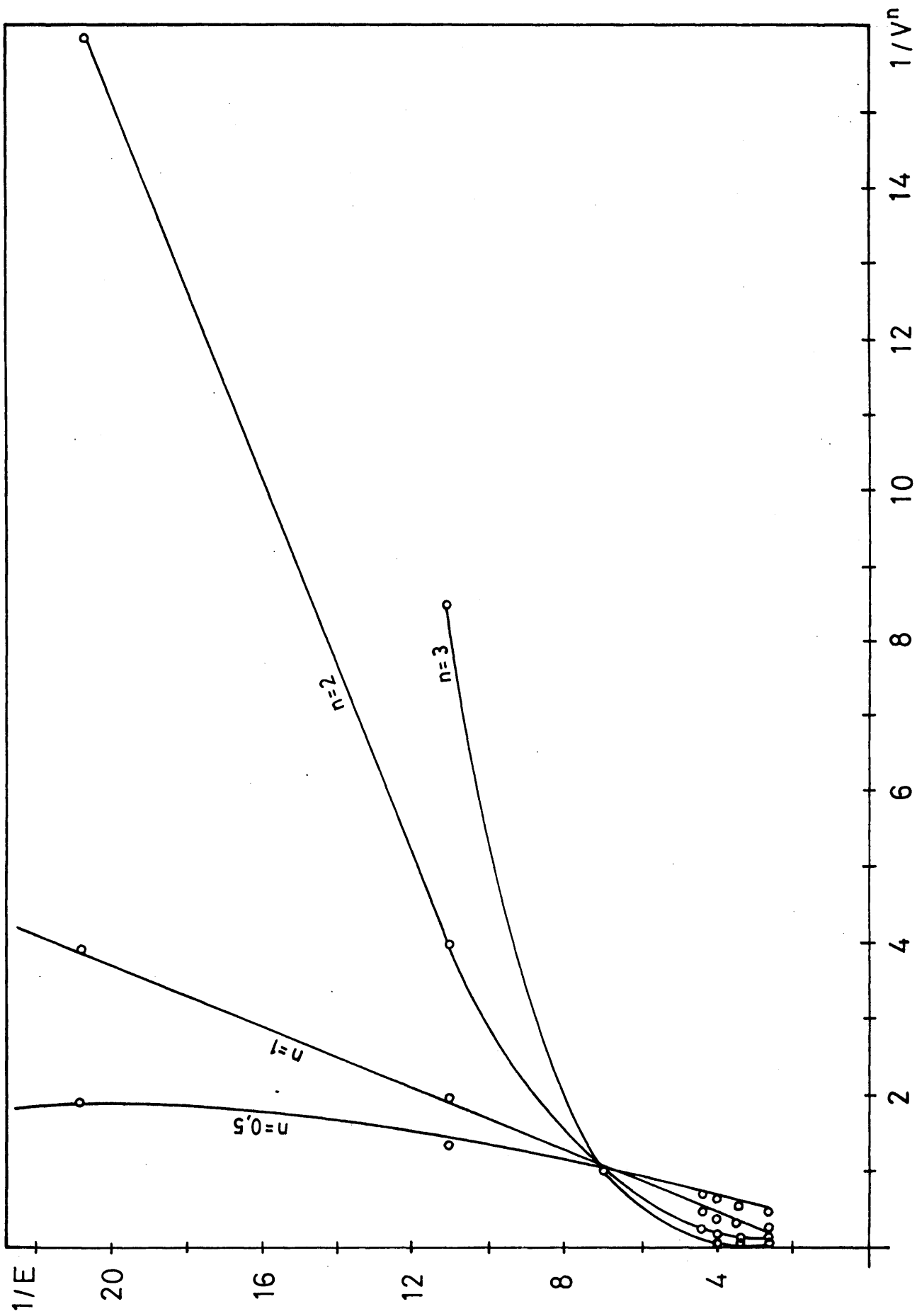
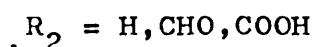
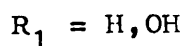
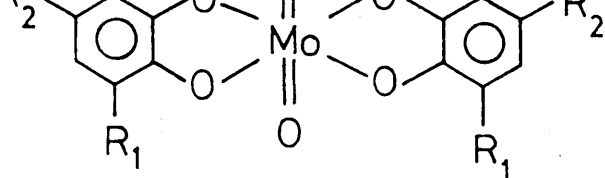


Fig 38

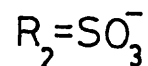
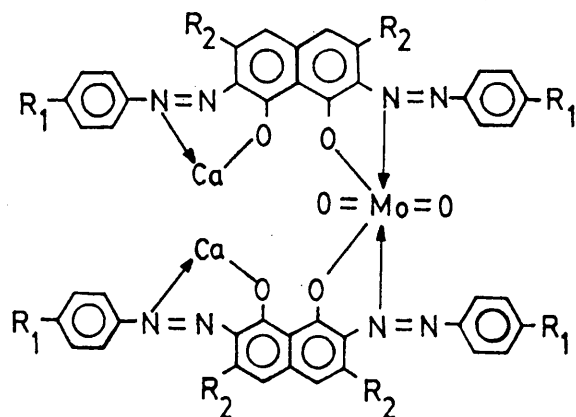




El complejo que se origina entre el ácido cromotrópico y el molibdeno ha sido estudiado por numerosos autores (126-129), siendo el mecanismo de la reacción semejante al descrito anteriormente, habiéndose encontrado un complejo del tipo  $ML$ ,  $ML_2$  (127) e incluso  $ML_3$  (129), dependiendo el pH del medio de trabajo.

En nuestro caso el ligando con el que se está trabajando, es un derivado del ácido cromotrópico, pudiendo coordinar con el  $Mo(VI)$  a través de sus dos grupos  $-OH-$ ; siendo por lo tanto muy posible la formación de un quelato cuyo átomo central, el  $Mo(VI)$ , presente un número de coordinación igual a 8, reaccionando con dos moléculas de reactivo, dando lugar a un sistema  $ML_2$ . Ahora bien, en presencia de  $Ca(II)$ , la coordinación a la molécula orgánica se podría hacer a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno, presentes en la misma, dando que se encuentran en posición -orto, formando un anillo de cinco eslabones con el  $Mo(VI)$  como átomo central, quedándole libre a cada molécula de Paladiazó III, otro grupo -azo y otro grupo  $-OH$ , de modo que puede coordinar con dos átomos de  $Ca(II)$ , según los mecanismos de reacción propuestos bien por SAVVIN o bien por NEMODRUK (Fig. 2)

La estructura del complejo formado sería:



De este modo la estequiometria encontrada experimentalmente concordaria con el estudio teórico del sistema.

B. ESTUDIOS CON EL REACTIVO ROJO DE ERIOCROMO B

Se había visto previamente en un trabajo presentado para optar al Grado de Licenciado (7), que existen algunos complejos de este reactivo que exhibían propiedades fluorescentes en estado sólido. Se pensó entonces en la posibilidad de estudiar estos mismos complejos en disolución, por espectrofotometría de absorción en el visible.

Con objeto de poder realizar dicho estudio espectrofotométrico, se inició primeramente un estudio potenciométrico del reactivo con el fin de comprobar la pureza del mismo.

## 2.- Análisis de la pureza del reactivo y purificación del mismo.

El reactivo al 0,1 % en medio hidroalcohólico (35 % alcohol etílico) se paso por una columna de intercambio catiónico Dowex 50 W, X-12, 50-100 mallas R-H; a una velocidad aproximada de 10-12 gotas por minuto; con el fin de transformar la sal sódica del grupo sulfónico en forma ácida.

El efluente obtenido es de un color rojo más fuerte que el del reactivo en forma sódica, que es de color rojo vino.

Posteriormente se procedió a su valoración potenciométrica con NaOH 0,1 N, obteniéndose dos saltos en el pH, el primero coincidiendo con la aparición del color rojo vino inicial del reactivo y posteriormente el segundo, no observándose ninguna variación externa en este punto estequiométrico, ya que el color se va oscureciendo paulatinamente hasta llegar a hacerse granate muy oscuro.

A la vista de la elaboración de los resultados obtenidos se pudo comprobar que no eran lógicos por dos razones:

b) no existía ninguna relación lógica entre los volúmenes de álcali gastados para el primero y segundo salto.

Los resultados obtenidos, tanto la representación directa como la diferencial, se encuentran en la Fig.39.

Pareció entonces lógico pensar que dichas conclusiones se deberían a una impurificación del Rojo de Eriocromo B, de modo que estas impurezas eran susceptibles de valorarse conjuntamente con el mismo.

Se pensó en la posibilidad de que el contaminante fuese ClNa formado durante el proceso de síntesis del reactivo; este ClNa formado durante el proceso de síntesis se transformaría en ClH al pasarlo por la columna de intercambio catiónico y se valoraría conjuntamente con el grupo sulfónico del reactivo. Para comprobar este supuesto se hicieron lavados sucesivos del Rojo de Eriocromo B, con agua, investigándose la presencia de cloruros en el agua de lavado con  $\text{NO}_3\text{Ag}$  y con fluoresceína. En ambos casos se obtuvo una reacción positiva; si la comprobación se hace con  $\text{NO}_3\text{Ag}$  es necesario efectuar una decoloración previa del reactivo con  $\text{NO}_3\text{H}$  para evitar una posible reacción entre él y la plata.

Una vez comprobada la presencia de cloruros en el reactivo se procedió a su eliminación, esto se hizo mediante sucesivos lavados con agua, hasta que las aguas de lavado no den reacción de cloruros, posteriormente a este hecho se intentó una recristalización en  $\text{CO}_3\text{Na}$  (en  $\text{CO}_3\text{HNa}$  la solubilidad es baja) y adicionando ClH hasta precipitación siendo ahora necesario lavar con agua para eliminar el ClNa formado durante el proceso de neutralización, esto último resultó muy difícil de conseguir ya que a medida que disminuía la concentración de cloruro, el precipitado se hacía coloidal atravesando el filtro, siendo mucha la pérdida de producto que se producía en la purificación; por todo ello no resultó una técnica apropiada. Con objeto de evitar en lo

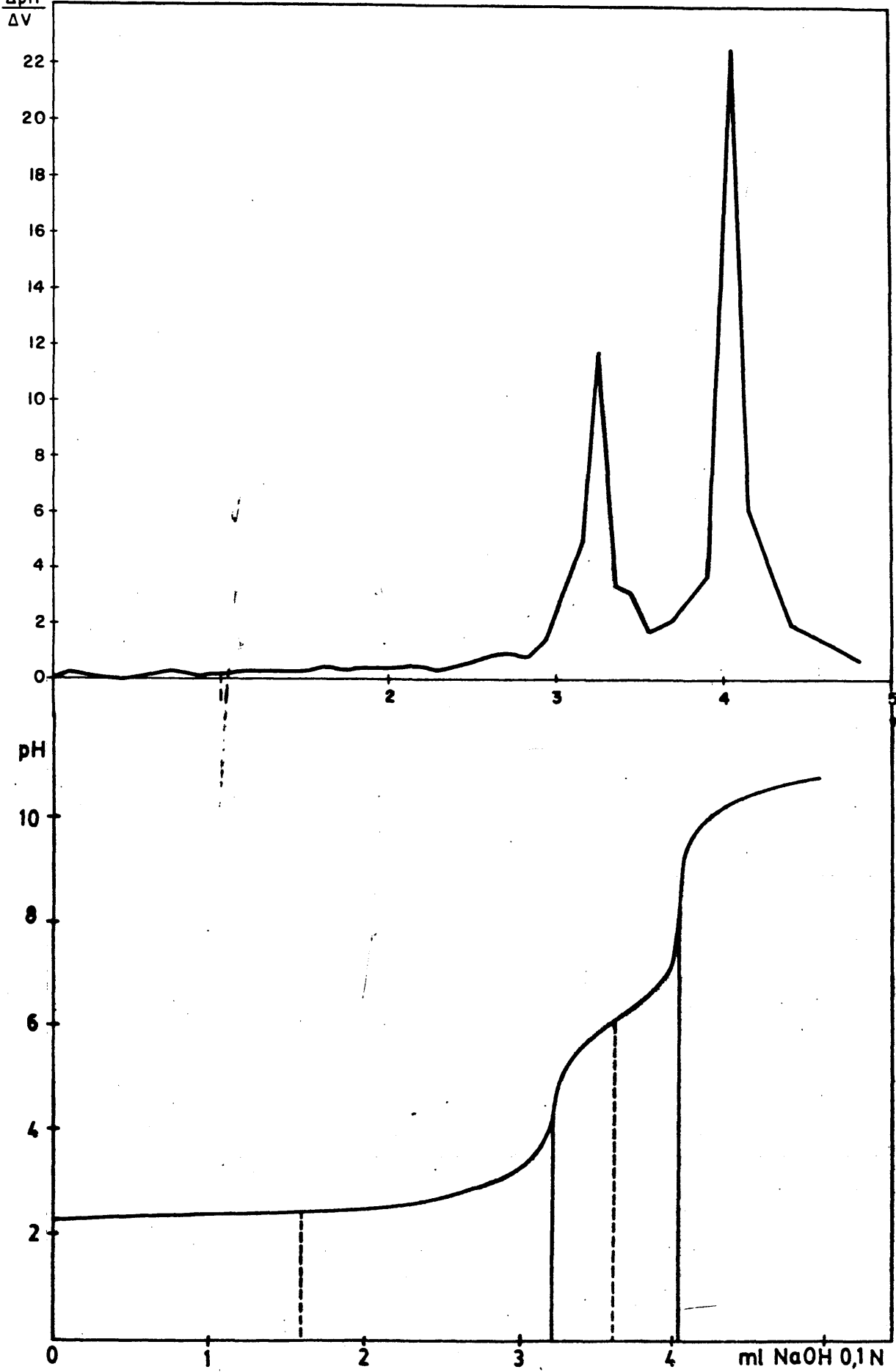


Fig 39

vez eliminados los cloruros con agua, en una disolución de agua-alcohol y reprecipitarlo con  $\text{ClH}$ , favoreciendo esta por concentración en el rotavapor (por calefacción se produce la destrucción del reactivo), pero en vista de que el proceso era demasiado largo se optó por no realizar la cristalización y purificar el reactivo solo mediante sucesivos lavados con agua hasta que no haya reacción de cloruros en las aguas de lavado.

No es conveniente que el número de lavados sea elevado, ya que entonces el reactivo comienza a transformarse en coloide y atraviesa el filtro. El mejor modo de realizar la operación es poner en digestión durante 12-24 horas Rojo de Eriocromo B con agua, de este modo la mayoría de los cloruros y sales solubles pasarán a la disolución (la solubilidad del reactivo es pequeña), a continuación filtrar y lavar hasta eliminar completamente los cloruros. Por último se seca el reactivo hasta peso constante en un desecador a vacío utilizando como desecante  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado.

Una vez purificado el reactivo mediante este procedimiento se llevó a cabo la valoración potenciométrica, previo paso del mismo por la columna de intercambio iónico.

Los resultados que se obtuvieron en este caso fueron completamente concordantes con los esperados en teoría, observándose en la representación gráfica de los mismos dos claros saltos en el pH. La relación entre los volúmenes de  $\text{NaOH}$  0,1 N consumidos en la valoración para ambos puntos estequiométricos era aproximadamente igual a 2.

Estos datos significaban que valoramos dos protones, el primer salto se debe al grupo sulfónico que es el más ácido y el segundo al grupo fenólico.

La pureza obtenida, calculada siempre a partir del primer punto estequiométrico, que por ser el más ácido tendrá menos posibilidades de valorar cualquier impureza conjun

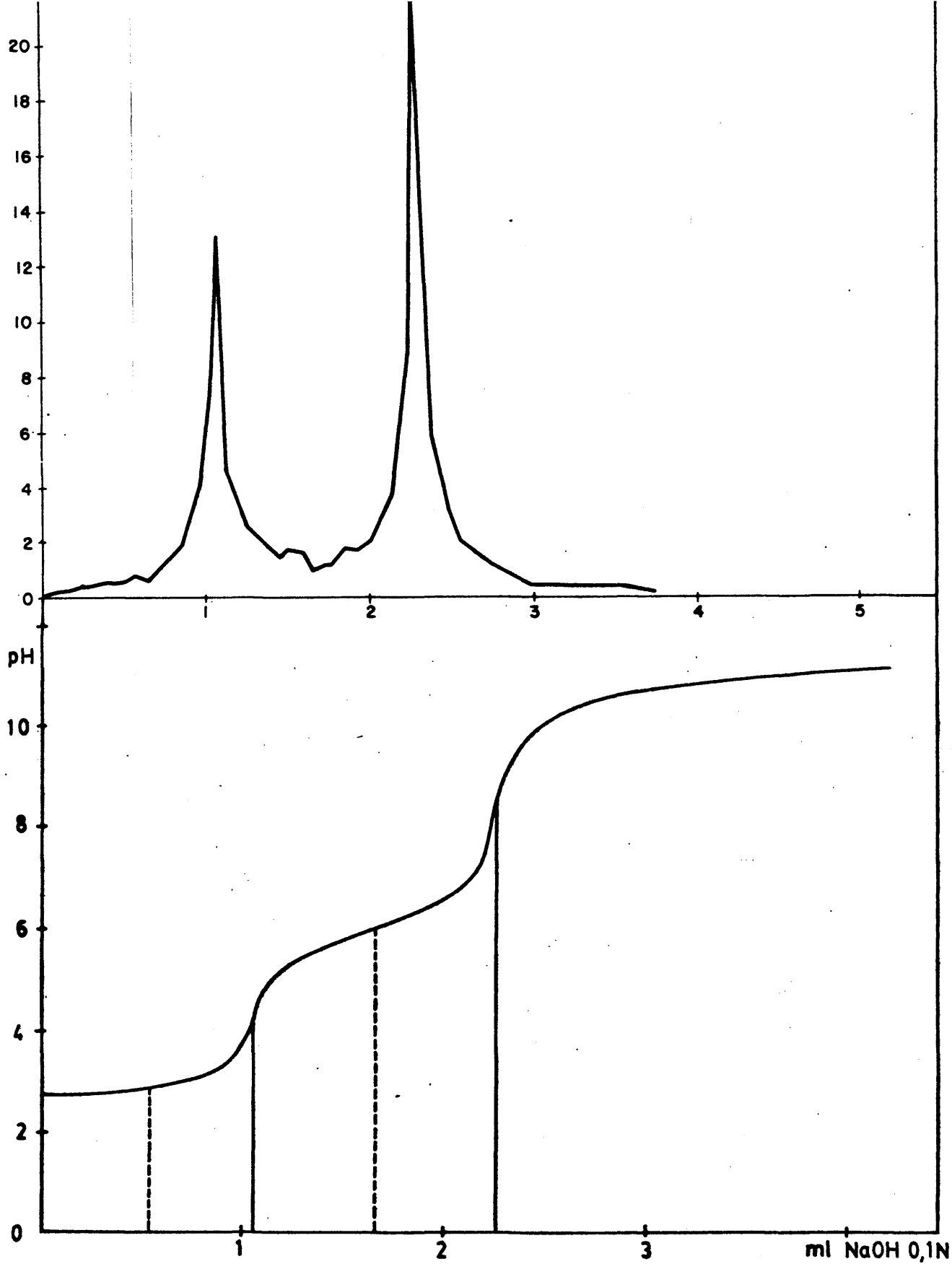


Fig 40



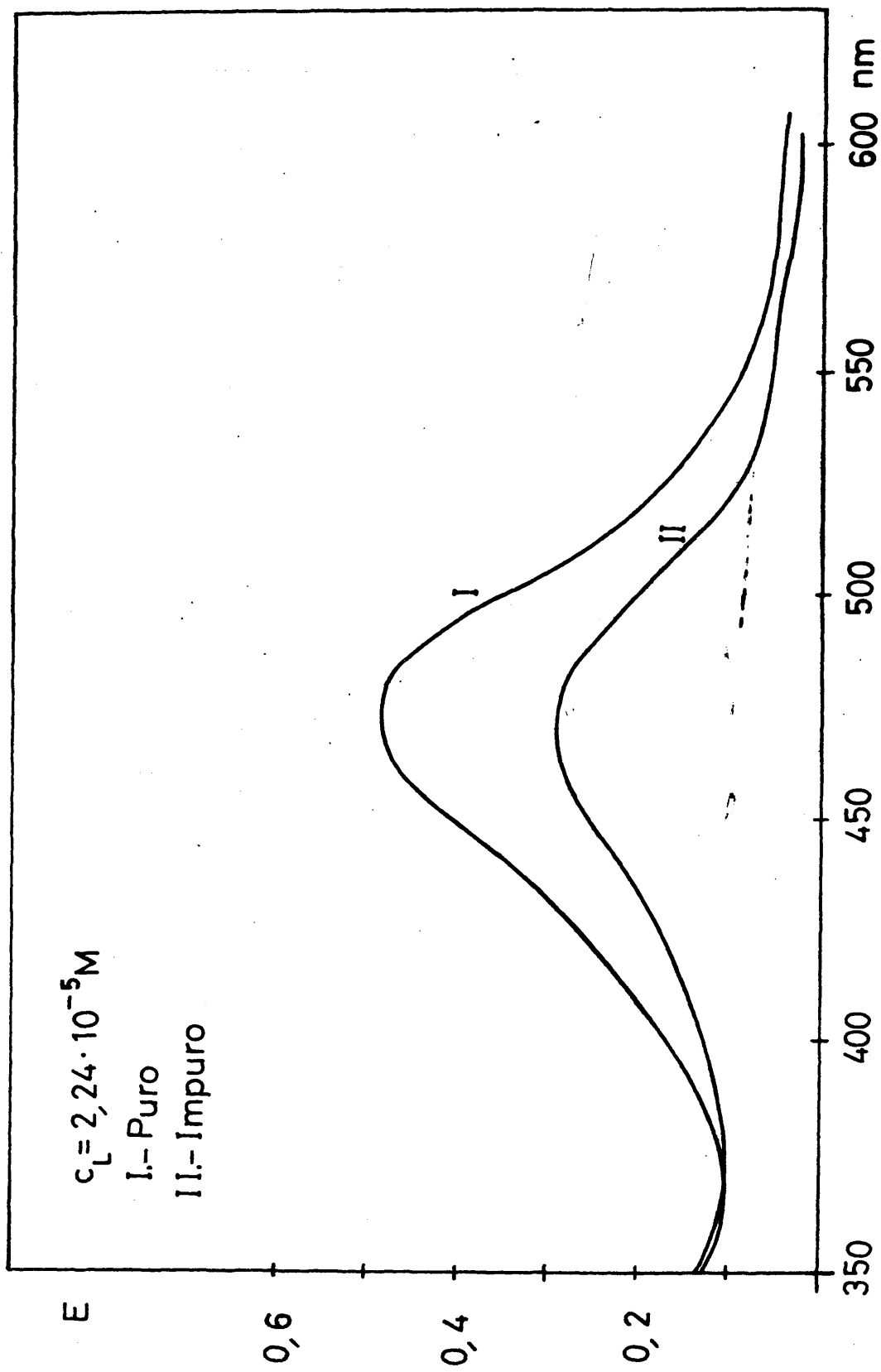


Fig 41

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 40. Un registro espectrofotométrico comparado del Rojo de Eriocromo B purificado y sin purificar a una concentración teórica de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M. se encuentra en la Fig. 41. En ella podemos ver, que ambos espectros presentan una forma completamente semejante pero existe una disminución en la absorbancia de aproximadamente un 40 % en el registro del espectro sin purificar.

Paralelamente a este estudio se intentó determinar la pureza del reactivo mediante una valoración de precipitación del azufre del grupo sulfónico del reactivo. El método que se siguió fue el de combustión en frasco de oxígeno (130) para lo cual se quemaba el Rojo de Eriocromo B en un frasco en atmósfera de oxígeno, recogiendo los gases desprendidos en una disolución de  $H_2O_2$ , acetona y ácido perclórico. El  $SO_4^{=}$  formado por la acción oxidante del  $H_2O_2$  se valora con  $(ClO_4)_2Ba$ , utilizándose como indicador metalocrómico el Sulfonazo III (131). El cambio de color es de violeta a azul.

Se hizo un calibrado previo del método con azufre patrón (99,999 %) obteniéndose resultados con un error de  $\pm 3$  %.

Al hacer la valoración se observó que aunque la combustión iba muy bien los virajes se producían mucho antes de lo previsto, apreciándose que se desprendía un fuerte olor a  $SH_2$ , (este hecho no resultó lógicamente explicable) lo cual era sin duda la causa del adelanto que se producía en el viraje, se comprobó también la presencia de  $SH_2$  al observar que el hilo de platino utilizado como soporte de la muestra al quemarse, se iba ennegreciendo posiblemente por la formación de  $S_2Pt$ .

Con el fin de evitar la formación de  $SH_2$  se hizo la combustión en una atmósfera mas oxidante, para lo cual se impregnó el papel en donde se quemaba la muestra en una solución de  $NO_3^-$ .

na y se evitaba la formación de  $\text{SH}_2$ , pero el viraje en la posterior valoración de  $\text{SO}_4^{=}$ , perdía mucha nitidez, siendo muy difícil encontrar el punto estequiométrico puesto, que la disolución iba del violeta al azul pasando por toda una gama de colores intermedios.

Los resultados obtenidos fueron desde un 82-96 %, es decir el margen de error encontrado fue muy alto, debido sobre todo a la dificultad para apreciar el punto final de la valoración.

También se hizo una determinación, mediante este procedimiento, del Rojo de Eriocromo B sin purificar, obteniéndose igualmente una gran dispersión de resultados, que van desde un 63-80 %.

De ahora en adelante, salvo en algún caso que se especifique lo contrario, se trabaja siempre con el reactivo purificado.

### 3.- Estudio de la influencia del pH sobre el Rojo de Eriocromo B.

Con el fin de observar la influencia del pH sobre el reactivo se hizo un registro espectrofotométrico del mismo a distintos pH en diversos medios, barriendo la zona comprendida entre 350-700nm.

Los pH estudiados fueron: 2,5 ( $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$ ), 4,5 ( $\text{AcH}/\text{AcNa}$ ), 6,5 (Hexametilentetramina/ $\text{ClO}_4\text{H}$ ), 9,1 ( $\text{ClNH}_4/$   
 $\text{NH}_3$  y 10,5 ( $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^{=}$ ).

Se trabajó con una concentración de reactivo de  $5,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$  registrándose los espectros frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

tra a 470nm. aumentando la absorbancia del mismo a medida que vamos yendo hacia pH alcalinos para disminuir posteriormente en el medio tamponante  $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^-$  (pH = 10,5).

En AcH/ACNa no se pudo registrar el aspecto ya que se producía un abundante precipitado; este hecho se comprobó posteriormente en el estudio espectrofotométrico de los complejos, debiéndose a que desde un pH 5,0 o 5,5 hacia pH más ácidos, se producían precipitados siempre que existiese en el medio un anión de una sal sódica o potásica suficientemente concentrado, como puede ser el AcNa, Biftalato potásico,  $\text{ClO}_4\text{Na}$ ,  $\text{ClAcNa}$  o  $\text{Cl}_3\text{AcNa}$  que han sido los estudiados. Este precipitado desaparecía cuando la concentración en anión era pequeña ( $\approx 0,03 \text{ M}$ ).

Una vez llevado a cabo este estudio preliminar se completó el mismo, realizando los espectros mencionados anteriormente, pero ahora a intervalos de pH mucho más pequeños; estudiándose de este modo la zona comprendida entre 2,0 y 10,25, para ello se emplearon tampones que cubrieran dicho intervalo:  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$ ,  $\text{AcH}/\text{AcNa}$ , Biftalato K/ftálato K, hexametilentetramina y  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$ , procurándose que la concentración de aquellos que se emplearon para cubrir la zona de pH ácida fuese inferior a 0,03 M, con objeto de impedir la precipitación del reactivo.

Posteriormente durante el estudio del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B en medio ácido, como se describirá en el apartado B-8-4 se realizó este mismo estudio en presencia de acetona, con el fin de subsanar este inconveniente, evitándose en este medio la precipitación del reactivo; los resultados obtenidos en cuanto a la dependencia de la absorbancia con el pH, fueron completamente concordantes con los que se produjeron en medio acuoso.

Las medidas se llevaron a cabo para una concentración de reactivo de  $2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , registrándose los correspondientes espectros frente a blancos de agua destilada, barriendo la zona comprendida entre 350-700 nm.

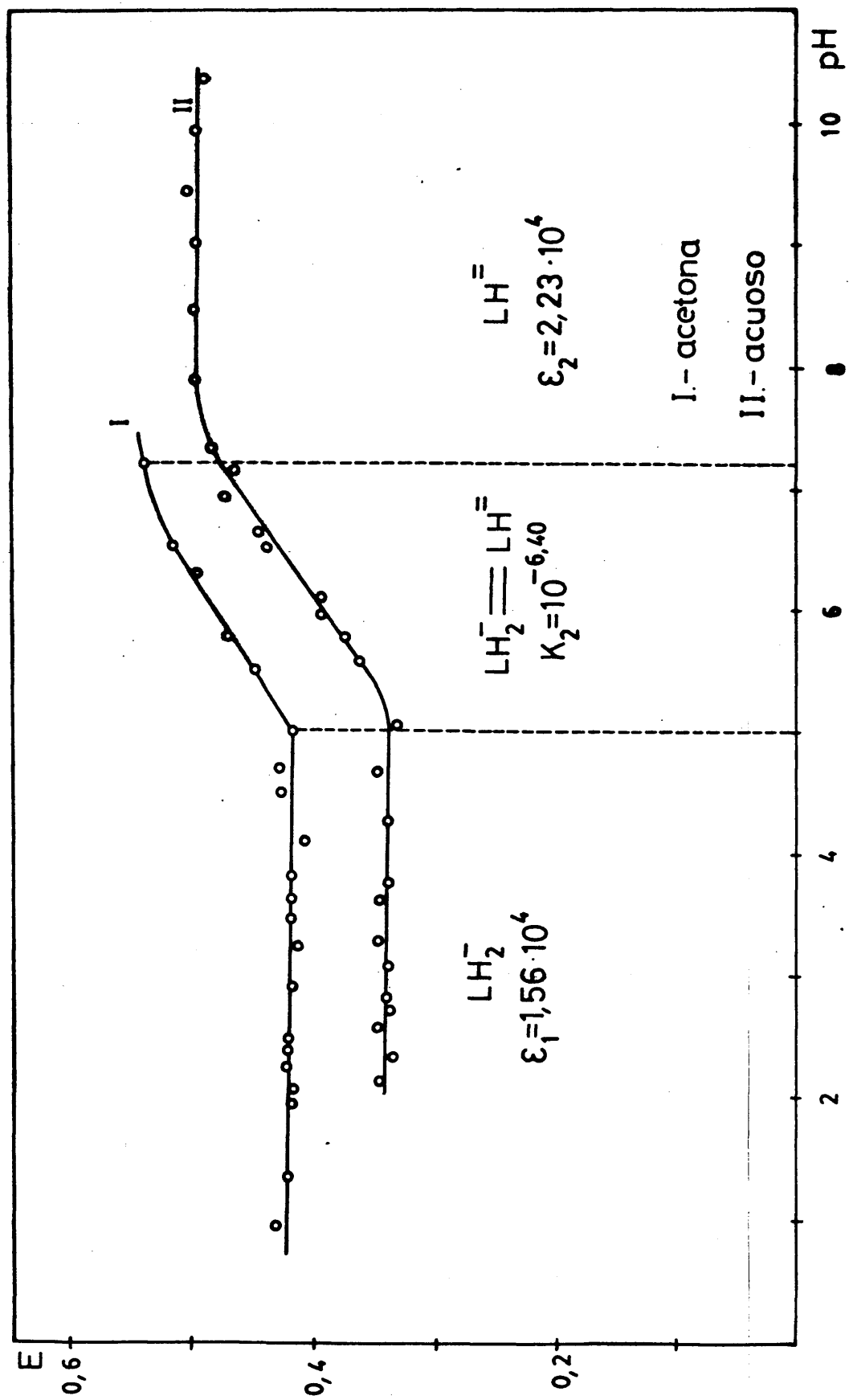


Fig 42

navito de la curva es siempre el mismo y como ya se ha expues-  
to anteriormente, la absorbancia tiende a subir a medida que  
aumenta el pH. Esta subida se produce a un pH aproximado de  
5,5 para mantenerse de nuevo constante a partir de un pH  
7,0 ó 7,5.

Con los datos suministrados por este estudio se proce-  
dió a determinar los valores de los distintos pK condicionales  
de disociación del Rojo de Eriocromo B, para ello resulta im-  
rescindible establecer los intervalos de pH donde predomina  
una determinada especie o un determinado equilibrio.

Si se representan los valores de la absorbancia obte-  
nidos en el máximo de absorción ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ) frente al pH  
(Fig. 42) se observan tres tramos bien definidos: Una zona  
comprendida entre pH = 2 y pH 5,0 en la cual la absorban-  
cia se mantiene constante, lo que hace suponer la presencia  
de un única especie; un segundo tramo entre pH 5,0 y 7,5, en  
donde la absorbancia crece continuamente, lo que indica la  
existencia de un equilibrio entre dos o más especies y por  
último un tercer tramo horizontal que comprende desde un  
pH 7,5 hasta un pH 10,5, como límite superior investigado,  
que supondría la presencia de una sola especie.

Por otra parte el estudio de la existencia de puntos  
isosbéticos específicos constituye un excelente medio para  
determinar el intervalo de pH en que existe un determinado  
equilibrio establecido entre dos especies protolíticas di-  
ferentes (en el caso de equilibrios ácido-base) mientras  
que la ausencia de puntos isosbéticos específicos nos puede  
indicar la existencia de equilibrios simultaneos o sucesivos  
entre más de dos especies.

En la Fig. 43 se puede observar la presencia de un  
punto isosbético a 505 nm lo que indicaría la existencia  
de un equilibrio protolítico entre dos especies distintas,  
esto unido a la presencia de dos plataformas completamente  
horizontales y un tramo ascendente en la función representa

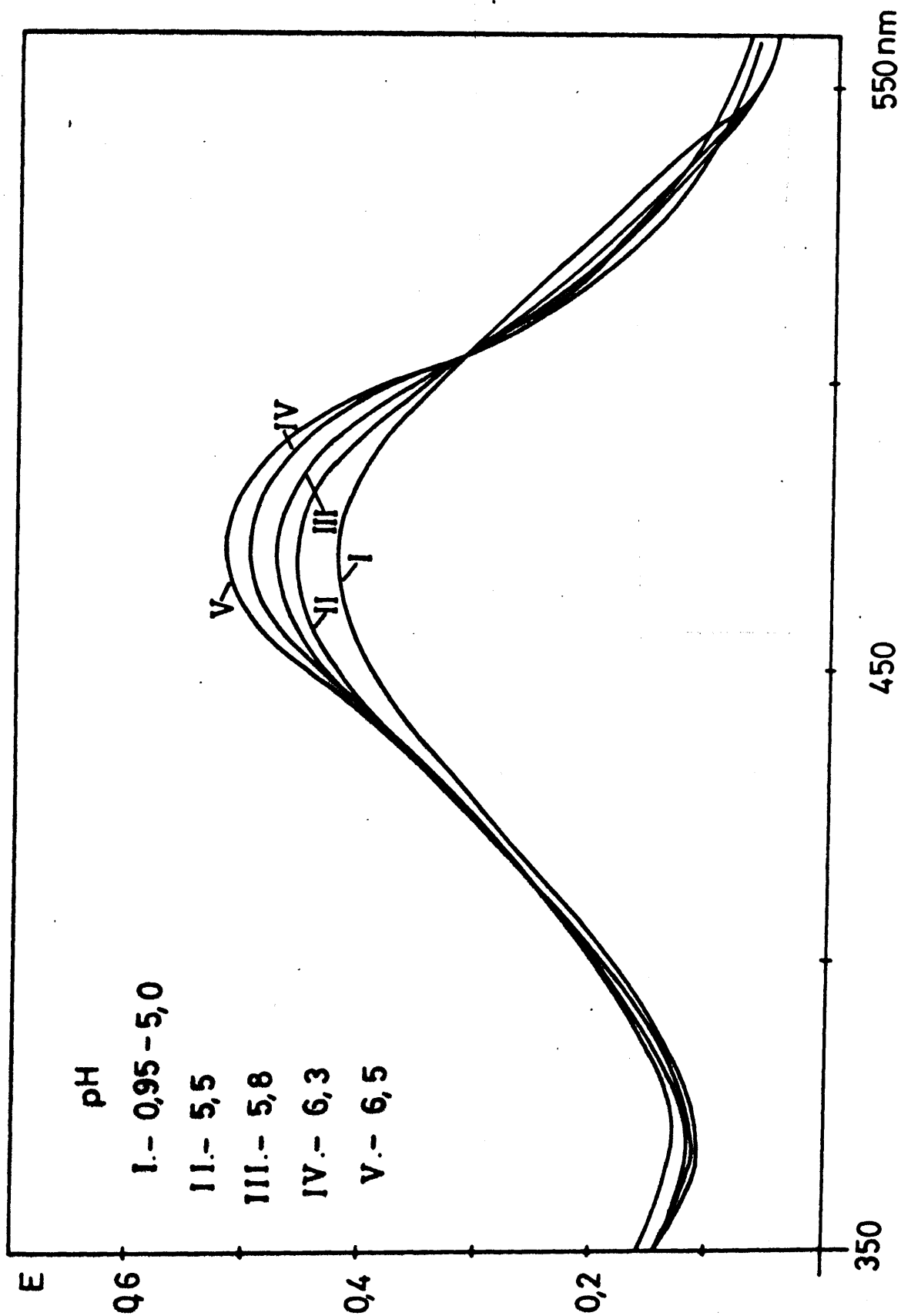


Fig 43

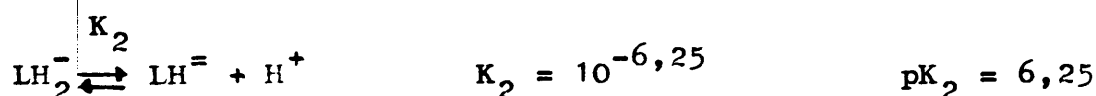
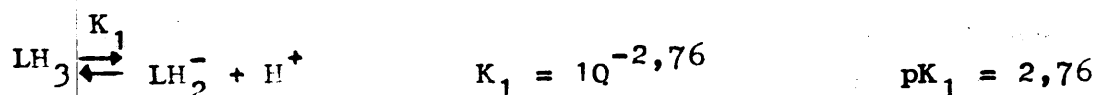
de pH estudiado se forman dos especies diferentes pasando por una zona de coexistencia de ambas.

Dada la fuerte acidez del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , presente en la molécula de reactivo, nos hace pensar que al pH en que se ha comenzado el trabajo ( $\text{pH} = 2$ ) ya se encuentra disociado, lo cual implicaría que la especie que se origina desde un  $\text{pH} = 2$  a  $\text{pH} = 5$  fuese la  $\text{LH}_2^-$  (considerando la molécula total como de un ácido poliprótico que vamos a representar como  $\text{LH}_3$ ); posteriormente y desde un  $\text{pH} = 5,0$  a  $7,5$  existiría un equilibrio entre las especies  $\text{LH}_2^- \rightleftharpoons \text{LH}^- + \text{H}^+$ , a partir del cual y ya en el último tramo horizontal de la función representada, únicamente estaría presente en disolución la especie  $\text{LH}^-$ , en la cual ha sido neutralizado el protón correspondiente al grupo fenólico. Finalmente a pH francamente alcalinos tendría lugar la cesión al medio del protón correspondiente al equilibrio  $\text{LH}^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$ , pero dada su pequeña acidez necesitará una fuerte alcalinidad para cederlo al medio. El estudio en medios muy básicos no se llevo a cabo puesto que no interesaba para la posterior investigación de los complejos formados por este reactivo.

Las conclusiones efectuadas mediante este estudio espectrofotométrico concuerdan plenamente con las obtenidas en la valoración potenciométrica del Rojo de Eriocromo B (Fig. 40). En este trabajo al valorar con NaOH una disolución del reactivo en forma ácida se obtuvieron dos saltos netos en la apreciación del pH, situados a volúmenes equidistantes uno de otro, lo que indica la neutralización en cada uno de ellos de un solo protón; el primer salto correspondiente a la valoración del  $\text{H}^+$  del grupo sulfónico, finaliza a un pH aproximado de  $5,5$ , a partir de dicho pH comienza a valorarse el segundo protón, formándose por lo tanto un tampón entre las especies  $\text{LH}_2^- \rightleftharpoons \text{LH}^-$ , por último alrededor de un pH  $7,0$  comienza el segundo salto lo cual indicaría la presencia de la especie  $\text{LH}^-$ , no valorándose el tercer protón debido a la poca acidez del mismo.



valores del pK condicional del Rojo de Eriocromo B, determinados mediante la simplificación  $\text{pH}=\text{pK}$  cuando  $[\text{LH}_{n-1}] = [\text{LH}_n]$ , lo que puede considerarse que ocurre en la mitad de cada intervalo de valoración (líneas de trazo discontinuo), fueron:



El valor encontrado para el  $\text{pK}_1$ , dada la fuerte acidez que debe tener el grupo sulfónico (se supone ya disociado al pH inicial de trabajo) se puede considerar que esta sujeto a mucho error, ya que podemos decir que no existe la formación de un tampón en el primer tramo de la valoración.

A partir de los datos obtenidos espectrofotométricamente, se ha calculado el valor del  $\text{pK}_2$ , mediante el método gráfico utilizado por SUK (132) y KÖRBL y KAKAC (133).

Dicho método consiste en: Dado un equilibrio protolítico, determinado por la ecuación general

$\text{LH}_n \rightleftharpoons \text{LH}_{n-1} + \text{H}^+$  ; su constante de disociación vendrá dada por la expresión

$$K_n = \frac{[\text{LH}_{n-1}][\text{H}^+]}{[\text{LH}_n]} ; \quad [1]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{LH}_n]}{[\text{LH}_{n-1}]} \cdot K_n$$

tomando logaritmos esta expresión resulta:

$$\lg [H^+] = \lg K_n + \lg \frac{[LH_{n-1}]}{[LH_n]} \quad \text{es decir}$$

$$pH = pK_n + \lg \frac{[LH_{n-1}]}{[LH_n]} \quad ; \text{ llamando: } y = \lg \frac{[LH_{n-1}]}{[LH_n]}$$

se obtiene:  $pH = pK_n + y$

Representando "y" frente a pH se origina una recta cuyo punto de intersección con el eje de abscisas ( $y = 0$ ) nos da el valor del  $pK_n$ .

Para poder aplicar este método es imprescindible conocer los intervalos de pH en que existen unas determinadas especies protolíticas así como poder calcular la concentración de las mismas para cada valor del pH; la primera parte se determina a partir de la presencia de puntos isosbéticos específicos dentro de una determinada zona de pH, así como de la forma obtenida al representar la función  $E=f(pH, \lambda)$ ; en cuanto al cálculo de la concentración de las diferentes especies que intervienen en el equilibrio considerado, se realiza mediante la utilización del siguiente sistema de ecuaciones:

$$C_L = [LH_{n-1}] + [LH_n] \quad [2]$$

$$E_{pH}^{\lambda} = \epsilon_{n-1} \cdot l \cdot [LH_{n-1}] + \epsilon_n \cdot l \cdot [LH_n] \quad [3]$$

$C_L$  = Conc. total reactivo

$E$  = absorbancia leída a un determinado pH.

Los coeficientes de extinción molar de cada una de las especies se pueden obtener en casos favorables (reactivos con pocas etapas protolíticas y grandes diferencias en los valores de los sucesivos  $pK$ , que puedan originar plata-

$E = f(\text{pH}, \lambda)$ ) a partir de los datos del valor de la absorbancia medidos en aquellas zonas en las que solo existe una determinada especie (tramos horizontales Fig. 42)

$$\xi_n = \frac{E}{1 \cdot C_L} \quad \text{puesto que en este caso } C_L = [LH_n]$$

En casos que impliquen muchas etapas de disociación, siendo los pK sucesivos de los mismos bastante próximos, se puede calcular los coeficientes de extinción molar correspondientes a cada una de las especies por el método seguido por numerosos autores(1,24,132,134-141). En dicho método de cálculo es necesario conocer al menos el  $\xi_0$  de una de las especies y de este modo conocidos los sucesivos intervalos isosbéticos, calcular los  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , a partir de pares de valores  $E, E'$  y  $\text{pH}, \text{pH}'$ , medidos experimentalmente dentro de un mismo intervalo isosbético. Este cálculo se realiza mediante la resolución de un sistema formado por las tres ecuaciones[1],[2],[3] sustituidas para un determinado valor de  $E$  y  $[H^+]$ , llegándose de este modo a una expresión de  $K_n$  de la siguiente forma:

$$K_n = \frac{(E - \xi_n \cdot C_L \cdot 1) [H]}{(C_L \cdot \xi_{n-1} \cdot 1 - E)}$$

Haciendo lo mismo para el otro par de valores  $E'$  y  $[H']$  y dado que la  $K_n$  ha de ser igual dentro del mismo intervalo isosbético, se llega a la expresión:

$$\xi_n = \frac{[H] (E' - \xi_{n-1} \cdot C_L \cdot 1) E - [H'] (E - \xi_{n-1} \cdot C_L \cdot 1) E'}{C_L \cdot 1 \left[ [H] (E' - C_L \cdot 1 \cdot \xi_{n-1}) - [H'] (E - C_L \cdot 1 \cdot \xi_{n-1}) \right]}$$

Una vez conocido  $\xi_1$  se calcula  $K_1$ , posteriormente a partir del valor de  $\xi_1$  se calcula  $\xi_2$  y  $K_2$  y así sucesivamente; el inconveniente del método deriva de los errores crecientes y

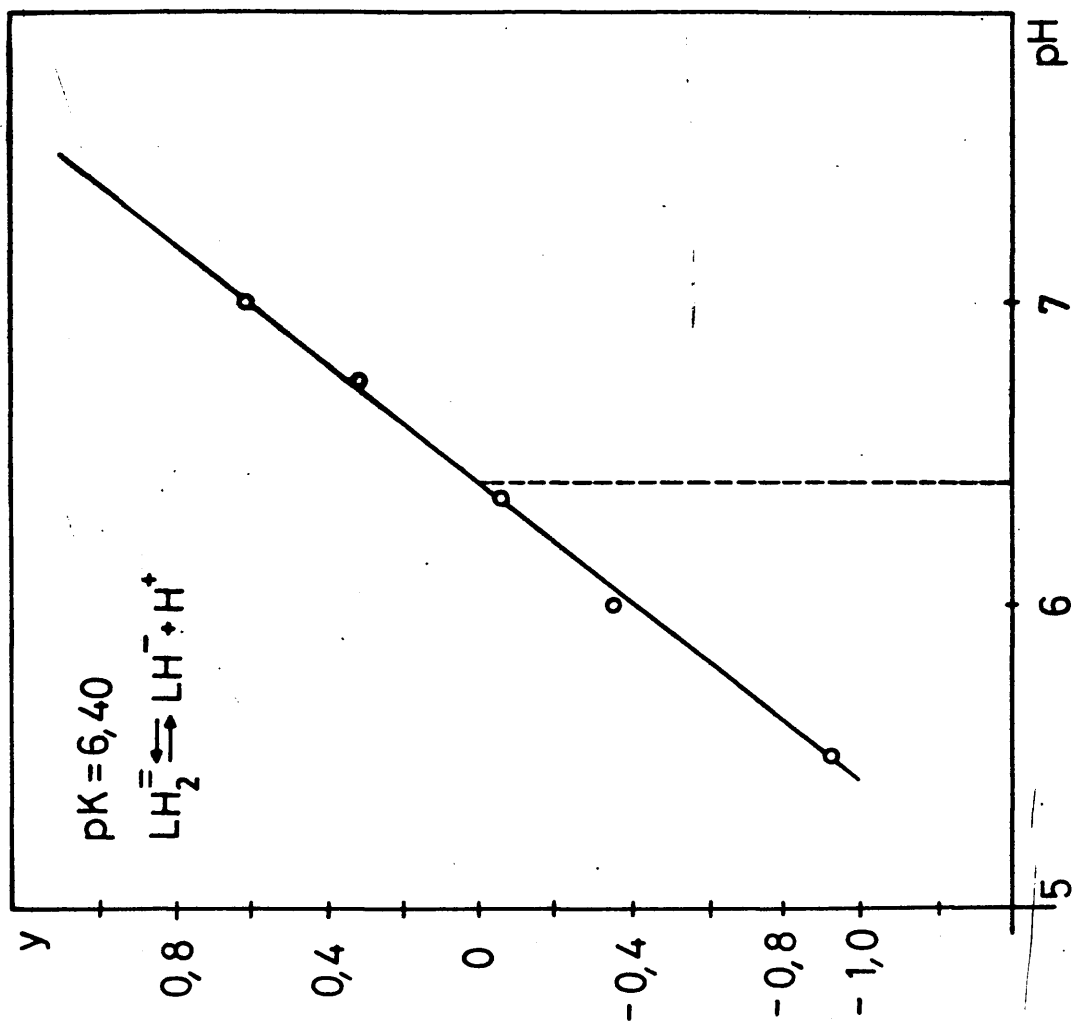


Fig 44

Otro segundo método de cálculo para obtener  $\xi_n$  y  $K_n$  se debe a KOMAR (142,143), aunque ha sido aplicado por numerosos autores (1,115,144,145). Este método presenta sobre el anterior la ventaja de que las diversas constantes condicionales y coeficientes de extinción molar de los equilibrios sucesivos se calculan de manera independiente, con lo que se reduce la inexactitud motivada por los errores acumulativos de los cálculos precedentes.

En nuestro caso y dada la sencillez del sistema que nos ocupa, se calcularon los coeficientes de extinción molar correspondientes a las especies  $LH_2^-$  y  $LH^-$  a partir de los valores de la absorbancia obtenidos en los tramos horizontales de la función  $E = f(pH, \lambda)$  y de la concentración total de Rojo de Eriocromo B empleada,  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} M$

$$\xi_1 = 1,56 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot l$$

$$\xi_2 = 2,23 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot l$$

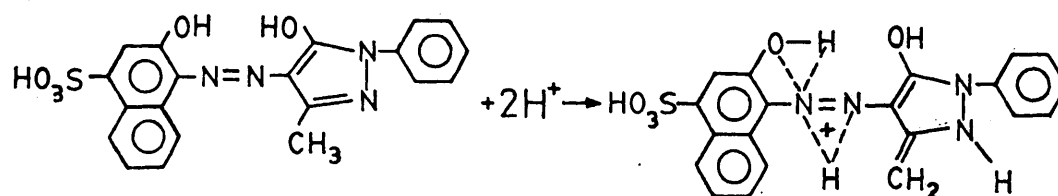
Estos valores se sustituyeron en la expresión [3] y se resolvió el sistema formado por las ecuaciones [2] y [3] para diferentes medidas de E obtenidas dentro del intervalo de pH en que coexisten las dos especies ( $pH = 5,0-7,5$ ), calculándose de este modo para cada valor de pH la concentración de  $LH^-$  y de  $LH_2^-$  y por lo tanto el factor "y".

Posteriormente se representó "y" frente al pH (fig 44) y se determinó el valor del  $pK_2$  observando la medida del  $pH = pK$  que corresponde para un valor de "y"=0. Se llegó a un valor final del  $pK_2$ , correspondiente a la disociación del protón fenólico del reactivo, igual a 6,40, dato muy concordante con el obtenido a partir de la valoración potenciométrica. Los datos bibliográficos encontrados concuerdan plenamente con el obtenido por nosotros, puesto que HAKOILA (50) obtuvo mediante una determinación del  $pK_2$ , medido por comparación con una solución tampón de fosfato equimolar de  $pH = 6,86$ , un valor de 6,28.

reactivo con el tiempo, a los distintos pH, se comprobó que es menos estable a medida que aumenta el pH, de tal modo que a las 24 horas ya se había decolorado totalmente la muestra de pH 10,5, haciéndolo posteriormente las disoluciones de los sucesivos pH, mientras que en la zona de pH inferior a 5,0 se siguen manteniendo estables al menos durante 48 horas lo cual hace suponer una mayor estabilidad de la especie  $LH_2^-$ .

#### 4.- Estudio del Rojo de Eriocromo B en ácido sulfúrico concentrado.

El hecho de presentar el reactivo un grupo -azo- y un grupo pirázolico fuertemente nucleófilos, capaz de protonarse en medios muy ácidos según el siguiente esquema:



hizo suponer la presencia de unas formas protonadas del tipo  $LH_4^+$  ó  $LH_5^{2+}$  si se trabajaba en medios ácidos concentrados.

Con objeto de investigar las distintas formas protonadas del Rojo de Eriocromo B se hizo un estudio espectrofotométrico del mismo ácido mineral.

El estudio se llevo a cabo en  $SO_4H_2$  4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 y 32 N.

Se trabajó con una concentración final de reactivo de  $5,2 \cdot 10^{-5}$  M añadiendo a continuación el  $SO_4H_2$  concentrado necesario para que las concentraciones en ácido, al enrasar a

En  $\text{SO}_4\text{H}_2$  4 N y 8 N se producen instantáneamente precipitados abundantes, muy voluminosos, de color rojo quedando el sobrenadante completamente incoloro, lo que hace suponer la presencia en disolución de la especie neutra  $\text{LH}_3$ .

En  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 N la precipitación ya no es instantánea sino que se produce a las 3-4 horas de haberlo preparado y el precipitado es muy fino, difícilmente perceptible.

A partir de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  16 N ya no se produce precipitación y el color de la disolución va pasando a morado a medida que vamos aumentando la concentración del sulfúrico.

A continuación se registraron en el espectrofotómetro los espectros de absorción, desde 350-700 nm, de aquellas disoluciones en las que no se produjo precipitación alguna. Las medidas se efectuaron frente a blancos espectrofotométricos de ácido sulfúrico de concentración igual a la existente en las distintas disoluciones que se midieron.

Los resultados que se obtuvieron se encuentran en la Fig. 45 . A la vista de estos espectros se puede deducir:

a) En  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 N y 16 N se percibe la presencia de un solo máximo de absorción, el cual ha sufrido un importante desplazamiento batocrómico con respecto al obtenido en medios menos ácidos, desde 470 a 505 nm.

b) A medida que aumenta la concentración en sulfúrico va apareciendo un segundo máximo a una longitud de onda de 530-540 nm, tanto más desplazado hacia 540 nm cuanto mayor sea la concentración en ácido sulfúrico.

La máxima absorbancia para ambas longitudes de onda aparece para una concentración en ácido sulfúrico entre 20 y 24 N.

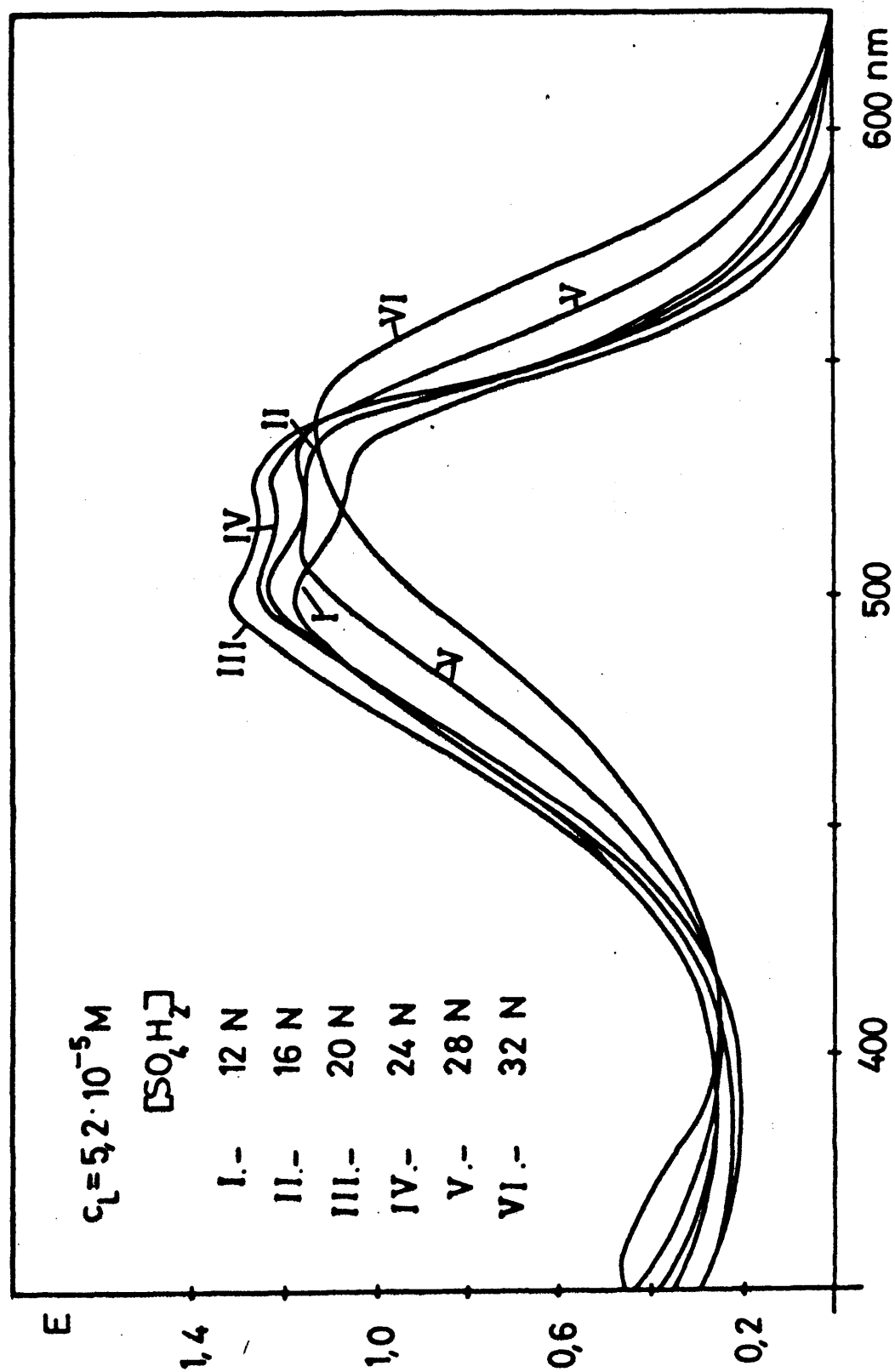


Fig 45



en ácido sulfúrico 16 N hacia valores superiores, presentan una estabilidad constante con el tiempo, al menos durante las primeras 24 horas.

Una vez realizado este estudio y a la vista de que los desplazamientos de los máximos de absorción obtenidos no eran demasiado grandes, se optó por no proseguir el mismo.

#### 5.- Estudio de la estabilidad del reactivo en medio acuoso en función del tiempo.

Una solución de Rojo de Eriocromo B al 0,1 % (35 % en etanol), exenta de cloruros, mediante el procedimiento descrito anteriormente; se dividió en tres porciones que se mantuvieron bajo distintas condiciones. Una de ellas se guardó en nevera, otra se mantuvo a temperatura ambiente al abrigo de la luz y la última se dejó expuesta a la luz natural, las tres se almacenaron en matraces de vidrio.

Se realizaron diversas medidas de las absorbancias de cada una de las disoluciones; las medidas se efectuaron a distintos incrementos de tiempo que oscilaban entre 2 horas hasta dos meses y medio en un espectrofotómetro Beckman DU, a la longitud de onda del máximo de absorción del reactivo (466-470 nm) y para la concentración de reactivo de  $5,2 \cdot 10^{-5}$  M.

A la vista de los resultados obtenidos se observó que tanto al abrigo de la luz como expuesto a ella, el Rojo de Eriocromo se mantiene estable durante el periodo de tiempo estudiado, en cuanto a la disolución del reactivo que se guardó en la nevera a baja temperatura parece ser que tiene una menor estabilidad, observándose que se produce un precipitado a medida que pasa el tiempo.

Al hacer todas estas medidas se obtuvo en algunas ocasiones una clara falta de reproducibilidad en las lecturas de

no se debía a inestabilidad del reactivo, sino a problemas de reaccionabilidad del mismo con trazas de iones metálicos existentes en el agua destilada. Para solucionar este problema se tuvo que trabajar con agua destilada que posteriormente se hacía pasar por una resina de intercambio iónico con el fin de eliminar los elementos trazas presentes.

Este hecho surgió a pH superiores a 5,5, lo cual obligó a utilizar este agua en todo el estudio de los complejos que se realizó posteriormente. A pH ácidos este problema no surgía o lo hacía en menor proporción, no obstante como norma siempre se ha trabajado con agua tratada en la forma indicada.

### 6.1.- Reacciones a la gota y ensayos preliminares de fluorescencia.

Este estudio se llevó a cabo investigando la posible emisión de radiaciones fluorescentes de diversos complejos, originados por el Rojo de Eriocromo B con diversos cationes metálicos, tanto en estado sólido como en disolución. Para el primer caso se efectuaron las distintas reacciones entre este reactivo y el catión elegido sobre papel filtro, mientras que en el segundo caso las reacciones se llevaron a cabo simultáneamente sobre la placa de gotas y en matraces de 10 ml. observándose además de la posible emisión de fluorescencia, el tipo de reacción que tenía lugar (precipitación, formación de complejo coloreado, etc.).

Si el estudio se realiza sobre los complejos en disolución se pierde sensibilidad, ya que decrece notablemente, como se mencionará posteriormente la intensidad de la emisión de fluorescencia, llegando incluso a desaparecer en algunas ocasiones.

Para poder comenzar el estudio de emisión de fluorescencia en estado sólido se probaron, diferentes clases de papel con objeto de emplear el más adecuado para el trabajo que iba a realizar; el papel que resultó tener unas mejores características, en cuanto a la difusión de las distintas soluciones y sobre todo un fondo de emisión mas bajo, fue el de la casa Carl-Schleicher y Shull, Nr. 589, siendo también este mismo el adoptado para el trabajo realizado en el horno circular de "Weisz", según se trató en otro lugar de esta memoria.

En un principio se llevó a cabo el estudio mediante el empleo del "Ring-Oven" siguiendo la técnica descrita en el apartado II.3.2, pero debido a la aparición de una fluorescencia parásita, originada por el Al(III), procedente de

con ClH, se abandonó este procedimiento, realizándose entonces las reacciones directamente sobre el papel.

La técnica que se ha adoptado consiste en depositar una gota del catión objeto de estudio, sobre el tipo de papel anteriormente indicado, después se añade una gota del medio en que se va a verificar la reacción y, por último, una gota del reactivo. Una vez que ha tenido lugar la reacción se observa el fenómeno que tiene lugar al iluminar el papel, en los estados seco y húmedo, con una lámpara emisora de rayos-ultravioleta. La observación se realizó a intervalos crecientes de tiempo (1-5-24-48 horas)

Este estudio cualitativo entre el reactivo que nos ocupa, Rojo de Eriocromo B, y los diferentes cationes se ha efectuado a distintos pH, utilizando para ello cuatro medios distintos: Urotropina 2,5 M (pH = 8-9); AcH-AcNa (pH = 4-5); ClH 1 M y NaOH 1 M.

En aquellos casos en que el catión se encuentra en medio muy ácido y no logran los valores de pH deseados (hecho comprobado realizando las reacciones en placa de gotas) se intentó neutralizar primeramente el catión sobre el mismo papel, para ello se adicionó una gota de NaOH 2 N, una vez depositada la disolución del catión, añadiéndose a continuación el medio y por último el reactivo. Debido a la alta viscosidad y poder corrosivo sobre el papel del NaOH, esta no se difundía por el papel satisfactoriamente, obteniéndose una mancha parda central que impedía observar la posible fluorescencia.

Por este motivo se cambió el orden de adición de las sustancias añadiendo en primer lugar NaOH 2N y luego el catión, procediéndose después como anteriormente mencionamos; en este caso la neutralización se produce por zonas y, como consecuencia, la posterior observación del fenómeno de fluorescencia no es clara.

mer paso (neutralización), adicionándose el catión mediante un tubo capilar, seguido del medio y del reactivo que se añaden con frasco gotero. Se supone que la gota del medio también es suficiente para asegurar que frente a la pequeña cantidad de catión se logra trabajar al pH exigido.

En primer lugar se prepararon blancos diferentes para cada uno de los cuatro medios en que se trabajó; dichos blancos se observaron a la luz ultra-violeta, dando una emisión negativa todos ellos excepto el de NaOH 1 M que produce un ligero fondo de fluorescencia naranja.

Los cationes que se han utilizado han sido: Be(II), Mg(II), Ca(II), Sc(III), Y(III), La(III), Th(IV), Zr(IV), U(VI) Mo(VI), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Al(III) Ga(III), In(III), Tl(I), Tl(III), Sn(II), Pb(II), Sb(III), y Bi(III).

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla XV

En ella podemos observar que metales tan frecuentes como son el Mn, Co, Ni, Cu, y Pb no producen ningún tipo de emisión fluorescente. En cambio se originan interesantes reacciones de fluorescencia con cationes de estructura electrónica completa:

- de grupos de transición (iniciales y finales), tales como Sc, Y, La, Zr, Zn, y Cd.
- de grupos representativos (Be, Mg, Ca, Al, Ga, In y Sn(II)).

Se puede observar en la misma Tabla que la coloración de la fluorescencia emitida cubre en todos los casos la gama de colores comprendida entre el amarillo y el rojo; igualmente basándonos en los resultados obtenidos se puede decir que es en hexametilentetramina el medio en donde se origina con mayor facilidad complejos fluorescentes; mientras que en NaOH 1 M la emisión es mucho más específica. En los medios ácidos

CATION	UROTROPINA 2,5 M	ClH 1M	AcH-AcNa	NaOH 1M
Cu(I) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	-
Zn(II) 10 <sup>-2</sup> M	+++ rojo	- b	naranja <sup>c</sup>	+++ amarillo fuerte
Cd(II) 10 <sup>-2</sup> M	++ naranja	-	- b	++ naranja
Al(III) 10 <sup>-2</sup> M	+++ naranja	++ c naranja	+ c	-
Ge(III) 1 mg/ml	+++ roja	++ c	+++ roja	+++ roja
In(III) 1 mg/ml	+++ naranja	++ c	amarilla	+++ amarilla
Tl(I) 10 <sup>-2</sup> M	+ naranja <sup>c</sup>	- e	- e	-
Tl(III) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	-
Sn(II) 10 <sup>-2</sup> M	+++ rojo	- b	+ rosa	-
Pb(II) 10 <sup>-2</sup> M	-	- e	-	-
Sb(III) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	- e	+ amarilla
Bi(III) 0,1 mg/ml	-	-	-	-
Be(II) 10 <sup>-2</sup> M	+++ amarillo/claro	-	-	-
Mg(II) 10 <sup>-2</sup> M	+++ amarillo	-	+ b	+++ amarilla
Ca(II) 10 <sup>-2</sup> M	+ naranja	-	-	++ amarillo <sup>a</sup>
Sc(III) 10 <sup>-2</sup> M	+++ rojo-amaranjado	- b	+ naranja <sup>c</sup>	+++ amarillo fuerte
Y(III) 10 <sup>-2</sup> M	+++ naranja	- b	+ rosa	-
La(III) 10 <sup>-2</sup> M	++ naranja-rojiza	- b	-	-
Tb(IV) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	+ d
U(VI) 1 mg/ml	-	-	-	-
Zr(IV) 10 <sup>-2</sup> M	++ rojo-amaranjado	+ naranja	+ naranja	+ naranja
Mo(VI) 10 <sup>-2</sup> M	+ naranja	- b	-	-
Mn(II) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	-
Co(II) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	-
Ni(II) 10 <sup>-2</sup> M	-	-	-	-

a) Solo se observa en estado húmedo

b) Aparece una ligera fluorescencia al cabo de 24-48 horas.

c) Se intensifica a medida que transcurre el tiempo.

d) Muy semejante al blanco.

e) Tl(I) + ClH → Fluorescencia azul; Tl(I) + AcH → Fluorescencia azul; Pb(II) + ClH → Fluorescencia verde;

Sb(III) + AcH → Fluorescencia verde.

acompañada de fenómenos de intensificación de la misma con el tiempo o bien de aparición retardada al cabo de varios días.

También se produjeron decrecimientos rápidos de la intensidad de la emisión de fluorescencia con la dilución, este es el caso del Ga(III) e In (III) que mientras para concentraciones elevadas de los mismos (1mg/ml) muestran una fluorescencia muy intensa, ésta decrece de una forma brusca al diluir.

Cabe destacar el hecho de que el Ca(II) en NaOH 1 N produce una intensa fluorescencia amarilla, pero solo si se observa el papel donde se ha originado la reacción en estado húmedo, desapareciendo la emisión o disminuyendo notablemente su intensidad al secarse el mismo.

Otras de las observaciones realizadas han sido la formación de compuestos fluorescentes entre el catión y el medio en que se verifica la reacción; así el Pb(II) origina una fuerte fluorescencia verde en presencia de ClH, el Sb(III) en presencia de AcH produce la emisión de una radiación fluorescente de color verde, mientras que el Tl(I) da lugar a una emisión fluorescente azul, tanto en presencia de ClH como de AcH.

El Talio se investigó en sus dos estados de oxidación, Tl(I) y Tl(III), obteniéndose este último mediante la oxidación del primero con vapores de Br<sub>2</sub>; para ello se depositó la gota de la disolución de Tl(I) sobre el papel, exponiéndose a continuación el mismo a los vapores de bromo, posteriormente se eliminó el exceso de bromo por calefacción y aireación.

Por último y a modo de ensayos previos adicionales se intento hacer las reacciones de fluorescencia mas selectivas mediante reacciones de enmascaramiento.

En principio y dado que era en Urotropina 2,5 M pH 8,5 el medio en donde se producía de un modo mas intenso la fluorescencia se eligió este medio para efectuar dichas reacciones.

Estas se realizaron sobre el papel de filtro, adicio-

medio de hexametilentetramina y por último el reactivo.

Inicialmente se eligieron solo tres iones, estos elementos fueron aquellos que habían originado una emisión de fluorescencia muy intensa y por el contrario no experimentaban fenómenos de retardo en la aparición de la misma o bien cambios bruscos en la intensidad de la fluorescencia emitida con la dilución, con objeto de poder observar mas claramente el fenómeno que tenía lugar al añadir el agente complejante; estos elementos fueron el  $\text{Al(III)}$ , el  $\text{Be(II)}$  y el  $\text{Mg(II)}$ .

Se buscó que la cantidad de catión a depositar sobre el papel, fuera lo suficientemente grande como para asegurar la producción del fenómeno de fluorescencia. Esta cantidad fue  $1\mu\text{g}$  para ello hubo de calcularse las concentraciones de cada catión de modo que al añadir una gota se depositase  $1\mu\text{g}$  de catión.

Los agentes complejantes se añadieron en exceso de 10 y de 100 sobre la concentración de catión. Se utilizaron AEDT, trietanolamina (TEA), ácido sulfosalicílico (SSA), ácido tartárico y fluoruro sódico.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XVI. En ella se puede observar:

a) En exceso de 100, tanto el AEDT, como el ácido tartárico, el ácido sulfosalicílico y el fluoruro sódico complejan a los tres cationes y no se observa producción de fluorescencia.

b) El agente enmascarante trietanolamina, en exceso de 10, no compleja a ninguno de los tres iones, en exceso de 100, tampoco, excepto en el caso del  $\text{Be(II)}$  en el que existe una clara disminución de la intensidad de la fluorescencia pero no llega a anularse.

Se concluye, en resumen, que no parece resultar una



TABLA XVI

**ENSAYOS CON AGENTES DE ENMASCARAMIENTO SOBRE DIVERSAS REACCIONES FLUORESCENTES DEL ROJO DE ERIOCROM**

Cati3n	AEDT		Tart3rico		TEA		SSA		F <sup>-</sup>	
	En exceso de 10	En exceso de 100	En exceso de 10	En exceso de 100	En exceso de 10	En exceso de 100	En exceso de 10	En exceso de 100	En exceso de 10	En exceso de 100
Al(III) 1 $\mu$ g	+	-	+	-	+	+	+	indicios	+	-
Be(II) 1 $\mu$ g	indicios	-	-	-	+	indicios	-	-	-	-
Mg(II) 1 $\mu$ g	+	-	indicios	-	+	+	+	-	-	-

TEA = Trietanolamina

SSA = 3cido Sulfosalic3ico

demás, sin embargo, la respuesta definitiva a esta cuestión, cu ya resolución "a priori" no puede descartarse, la podrá suministrar únicamente el estudio más detenido de la cuestión, investigando la influencia del pH y la adición de distintas sus tancias enmascaradoras adicionales.

A continuación se aportan más datos sobre la emisión de radiaciones de fluorescencia por estos mismos complejos en disolución.

Mediante los ensayos efectuados en la placa de gotas se observó la presencia o ausencia de reacción y si esta fuera positiva el color del complejo formado y en todo caso el tipo de fenómeno producido (ej. precipitación, decoloración, etc.); posteriormente se iluminó la disolución con una lámpara de ra yos ultravioletas con el fin de examinar si se producía algún fenómeno de fluorescencia en disolución.

Las reacciones se estudiaron en Urotropina 2,5 M, pH =  $7 \pm 1$  y se realizaron simultáneamente en placa de gotas y en matraces de 10 ml. El mecanismo de adición sobre la placa fue: primeramente el reactivo, luego el medio y por último el catión, existiendo siempre un exceso de éste sobre la concentración de ligando; en el matraz el orden de adición fue el mis mo, trabajándose a una concentración de reactivo de  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} M$  y en exceso de catión de 5-10 veces, según los casos.

Las disoluciones contenidas en los matraces, además de para comprobar la presencia o ausencia de reacción a concentra ciones mucho más pequeñas que en la placa de gotas, se utiliza ron para hacer registros de las mismas en el espectrofotómetro barriendo la zona comprendida entre 350-700 nm.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XVII.

Resumiendo estos resultados podemos decir que el Rojo de Eriocromo B es un reactivo que tiene poca especificidad, ya que da con numerosos metales complejos de colores muy semejan

próximas. Ahora bien, esta escasa selectividad aumenta considerablemente a la hora de estudiar la presencia de complejos fluorescentes, aunque se produce una pérdida de sensibilidad al pasar los complejos del estado sólido a disolución; no obstante sería interesante estudiar de modo cuantitativo los límites de detección en cada caso.

De entre los 49 iones estudiados en este medio, únicamente se han detectado 11 complejos fluorescentes, algunos de los cuales solo muestran una ligera tendencia a exhibir el fenómeno de la fluorescencia. Como complejos fluorescentes en disolución podemos destacar los del Al(III), (60, 61, 147), Mg(II), Zn(II), y As(V). Es muy interesantes el hecho observado con el As(V), que aunque a simple vista no hay reacción apreciable, hecho confirmado al registrar el espectro de absorción, se observa una emisión de fluorescencia amarilla muy intensa cuando se ilumina la disolución con una lámpara emisora de rayos ultravioleta.

Aquellas reacciones que parecieron más interesantes, bien por ser más contrastadas o bien por la emisión de fluorescencia en disolución, se estudiaron nuevamente sobre la placa de gotas cubriendo ahora una zona más amplia de pH; los medios en que se trabajó fueron: ClH 1 M, AcH/AcNa pH = 4,0-5,0, Urotropina 2,5 M y NaOH 1 M.

Los resultados se resumen en la Tabla XVIII.

Es de destacar que en AcH/AcNa el Rojo de Eriocromo B forma un precipitado de color rojo como ya se ha señalado anteriormente.

Como se puede observar de este estudio previo, las reacciones más contrastadas se producen en Urotropina -ClO<sub>4</sub>H pH = 7 ± 1, siendo de las más destacadas las de los sistemas Rojo de Eriocromo B-Zn(II) y Rojo de Eriocromo B-Ga(III), aunque hay algunas otras muy semejantes.

Un hecho interesante es que el sistema Rojo de Eriocromo B-Ga(III) parece ser el único de los estudiados que forma complejos a pH más ácidos, emitiendo el complejo formado una

Li	Be naranja											B no hay reacción	C	N	O	F	Ne
Na no hay reacción	Mg <sup>++</sup> naranja											Al <sup>++</sup> amarillo naranja	Si	P no hay reacción	S	Cl	A
K no hay reacción	Ca no hay reacción	Sc <sup>0</sup> rosa fuerte	Ti III. No hay reacción IV. pardo	V <sup>0</sup> V.- rosa violáceo	Cr III. No VI. ) hay reacción	Mn rosa granate	Fe I y III amarillo verdoso	Co rosa	Ni rosa	Cu rosa- violeta	Zn <sup>++</sup> rosa	Ga <sup>+</sup> rosa fuerte	Ge <sup>+</sup> rosa naranja	As <sup>++</sup> III y V. no hay reacción	Se	Br	Kr
Rb no hay reacción	Sr no hay reacción	Y	Zr <sup>+</sup> NO <sub>2</sub> Zr- ClO <sub>2</sub> Zr- No hay reacción	Nb* no hay reacción	Mo VI. no hay reacción	Tc	Ru	Rh	Pd <sup>0</sup> naranja claro	Ag no hay reacción	Cd <sup>+</sup> rosa	In <sup>+</sup> rosa fuerte	Sn* IV. no hay reacción	Sb naranja	Te	I	Xe
Cs no hay reacción	Ba no hay reacción	La	Hf <sup>+</sup>	Ta	W no hay reacción	Re <sup>+</sup> no hay reacción	Os	Ir	Pt	Au	Hg* I y II. violeta	Tl no hay reacción	Pb violeta fuerte	Bi rosa naranja lenta	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	* .Decoloración con el tiempo o .Ligera tendencia a producir fluorescencia + ++ Producen fluorescencia														

L	La <sup>+</sup> rosa naranja	Ce III* y IV. rosa naranja	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	Ac	Th naranja pardo	Pa	U VI.- violeta pardo	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw

**COMPLEJOS FLUORESCENTES EN DISOLUCIÓN, MAS REPRESENTATIVOS DEL ROJO DE ERIOCROMO B.**

<u>CATION</u>	<u>REACCION POSITIVA</u>	<u>COLOR</u>	<u>FLUORESCENCIA</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
Mg(II)	$\text{pH}$ $8 \pm 1$	naranja	Fuerte fluorescencia amarilla-naranja a $\text{pH } 8 \pm 1$ . Negativa demás medios	La reacción es poco contrastada, a $\text{pH } 6,2$ ya no se forma el complejo. En NaOH se produce precipitado de hidrólisis. En AcH/AcNa y en ClH no hay reacción.
Zn(II)	6 - 12	rojo-naranja	Débil en Urotropina	Reacción bastante contrastada en Urotropina. En AcH no se observa ningún cambio. En ClH ligero precipitado sin reacción previa. En NaOH reacción muy poco contrastada.
Al(III)	6 - 8	naranja	muy fuerte en Urotropina amarilla-naranja	La reacción es poco contrastada y se obtienen enseguida precipitados de hidrólisis. En NaOH no hay reacción. En ClH precipitado abundante sin reacción previa.
Zr(IV)	-----	-----	ligera fluorescencia roja en el precipitado	Se obtiene una laca de adsorción muy buena, de color rojo a $\text{pH } 6-8$ . En NaOH ligero precipitado amarillo de igual color que el blanco.
Ga(III)	4 - 9	rosa fuerte $\text{pH} = 6-9$ rosa naranja $\text{pH} = 4$	fluorescencia muy intensa naranja en AcH/AcNa.	En Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ $\text{pH } 6-9$ , complejo rosa fuerte, precipita enseguida. En AcH/AcNa complejo color naranja. En ClH abundante precipitado, sin reacción previa.
In(III)	-----	-----	Fluorescencia débil en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ color naranja.	Laca buena, de color naranja, en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ $\text{pH } 6-9$ . En ClH 1M abundante precipitado sin reacción previa.
Ba(II)	6 - 9	naranja	-----	La reacción es poco contrastada. En ClH 1 M se produce un ligero precipitado.

**Nota.** Los medios en los que se ha trabajado son: ClH 1M, NaOH 1M, AcNa  $\text{pH} = 4-5$  y Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$   $\text{pH } 6-9$ .

Otro hecho a destacar es la formación de lacas de adsorción de los sistemas Rojo de Eriocromo B-Zr(IV) y Rojo de Eriocromo B-In(III).

Podemos también mencionar que, como ya se esperaba por el trabajo presentado para el Grado de Licenciatura (7), las propiedades fluorescentes se ven considerablemente disminuidas e incluso desaparecen en la mayoría de los casos al trabajar en disolución, ahora bien, cabe destacar que siguen mostrando una fuerte fluorescencia los sistemas REB-Mg(II), pH = 8  $\pm$  1 REB-Al(III), pH = 6-9, REB-Ga(III), pH = 4-5 y REB-As(V)

#### 6.1.1.- Determinación de los límites de sensibilidad de las reacciones fluorescentes.

Aquellas reacciones que produjeron una fluorescencia positiva, en el estudio que se realizó observando la aparición de la misma directamente sobre los complejos en estado sólido (Tabla XV), se eligieron con el fin de estudiar su sensibilidad. Para ello se volvieron a efectuar dichas reacciones sobre el papel, partiéndose de una concentración inicial de metal  $10^{-2}$  M, mediante sucesivas diluciones de esta se llegó a detectar la mínima intensidad perceptible visualmente de fluorescencia emitida; calculándose la sensibilidad de la reacción en microgramos absolutos de catión capaces de producir una fluorescencia apreciable.

Existe una primera publicación (146), realizada por nosotros, sobre el estudio de la sensibilidad de aquellos complejos que en principio habían ofrecido unas mejores características, en cuanto a la emisión de fluorescencia en estado sólido; posteriormente y en el transcurso del desarrollo de esta Memoria, este estudio se ha ampliado a todas aquellas reacciones que habían producido emisión de fluorescencia en dicho estado.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla XIX.

CATION	UROTRÓPINA 2,5 M pH = 8-9		AcH - AcNa pH $\approx$ 5		ClH 1M		NaOH 1N	
	Color	Límite <sup>a</sup>	Color	Límite <sup>a</sup>	Color	Límite <sup>a</sup>	Color	Límite <sup>a</sup>
Be(II)	amarillo	0,09	-	-	-	-	-	-
Mg(II)	amarillo	0,03	amarillo	1,2 <sup>b</sup>	-	-	amarillo	0,06
Ca(II)	naranja	0,50	-	-	-	-	amarillo	0,50
Sc(III)	rojo	0,12	naranja	- <sup>b</sup>	-	- <sup>b</sup>	amarillo	0,06-0,12
Y(III)	naranja	0,22-0,44	-	-	-	- <sup>b</sup>	-	-
La(III)	naranja rojiza	1,7	-	- <sup>b</sup>	-	-	-	-
Zr(IV)	rojo- anaranjado	4,6	naranja	11,4	naranja	45,6	naranja	22,8
Zn(II)	rojo	0,02	amarillo	(+) <sup>c</sup>	naranja	- <sup>b</sup>	naranja	0,03
Cd(II)	naranja	0,14	-	-	-	-	naranja	0,56
Al(III)	naranja	0,07	naranja	0,3 <sup>b</sup>	naranja	- <sup>b</sup>	-	-
Ga(III)	roja	5,0 <sup>d</sup>	naranja	$\sim$ 1	naranja	1,3 <sup>b</sup>	roja	-
In(III)	naranja	5,0 <sup>d</sup>	amarilla	1,3	naranja	0,6 <sup>b</sup>	amarilla	-
Sn(II)	roja	0,25	-	-	naranja	- <sup>b</sup>	-	-

a) El límite absoluto de detección, se expresa en  $\mu g$  en todos los casos

b) Se observaron fenómenos de fluorescencia retardada ( $> 24$  h.), este hecho dificultó o hizo imposible determinar la sensibilidad.

c) Para conc. en metal  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  se produce un incremento continuo de la emisión. Para  $10^{-2}$  M, la emisión es instantánea

d) Se observó un drástico decrecimiento de la emisión con la dilución.

del examen de dichos casos se pudo concluir que el uso de hexametilentetramina el que proporciona la menor selectividad pero normalmente la mejor sensibilidad; es de destacar el hecho de que el Ga(III) e In(III) que originalmente (1 mg/ml) producen excelentes reacciones de fluorescencia, experimentan un drástico decrecimiento en la emisión de la fluorescencia, a medida que disminuye esta concentración. Así en NaOH 1 M solo existe una intensa reacción fluorescente a la concentración inicial.

Estos dos cationes son los únicos que exhiben una mayor sensibilidad en medio ácido (ClH y AcH) que en medio básico (HMTA y NaOH), pero el cálculo de dicha sensibilidad se encuentra dificultado, sobre todo en medio ClH, por la aparición de fenómenos de retardo en la fluorescencia.

#### 6.2.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO PRELIMINAR DEL REACTIVO CON DISTINTOS CATIONES

De los datos obtenidos anteriormente y que se han expuesto en el apartado 6.1, se puede deducir que las reacciones más contrastadas y que mayores posibilidades tienen de ser estudiadas por espectrofotometría de absorción son los sistemas REB-Zn(II) y REB-Ga(III) en Urotropina-ClO<sub>4</sub>H (pH ≈ 6-9). No obstante haber sacado esta conclusión en el estudio cualitativo previo, por comparación visual de los colores de los complejos formados en la placa de gotas con el blanco (Rojo de Eriocromo B y medio tamponante), se hizo un registro espectrofotométrico de los distintos sistemas, como ya se mencionó en el apartado anterior, para confirmar cuales eran efectivamente aquellos sistemas que tenían una mayor posibilidad de ser estudiados por espectrofotometría.

El trabajo se realizó para una concentración de ligando de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M, efectuándose la formación del complejo siempre en exceso de metal, siendo la relación  $C_M/C_L = 5 - 10$  según los casos. El orden de adición fué siempre el



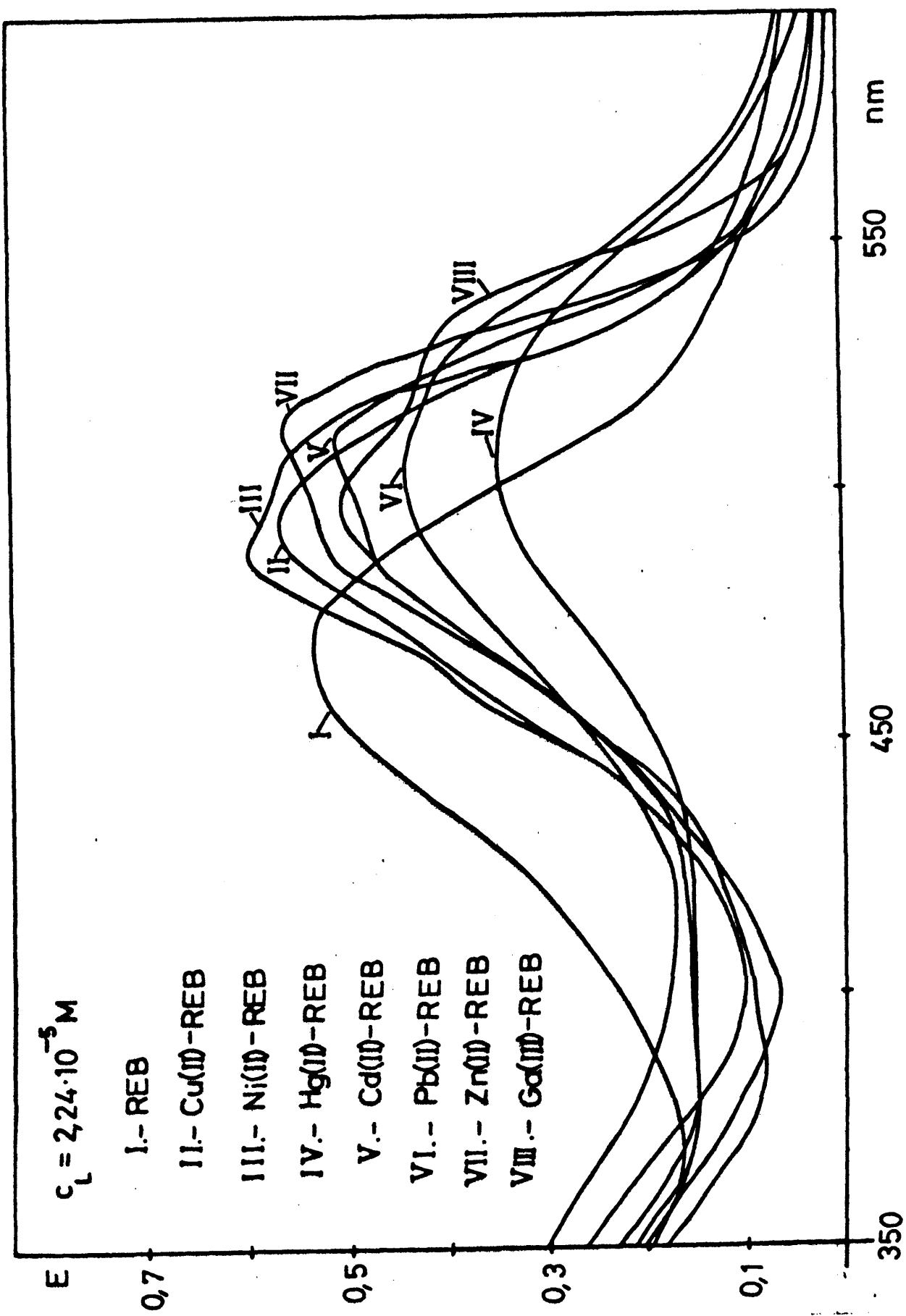


Fig 46

último el cation; en todos los casos se utilizó como medio tamponante Urotropina 2,5 M,  $\text{pH} = 7 \pm 1$ .

Las medidas se efectuaron barriendo la zona comprendida entre 350-700 nm., frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

A la vista de los espectros obtenidos podemos deducir que los máximos de absorción de todos ellos se encuentran en una zona muy próxima al del reactivo, por lo tanto la mayoría de los sistemas no resultan apropiados para continuar la investigación en este sentido.

Aquellos que presentan una mayor diferencia en el desplazamiento del máximo del sistema con respecto al del reactivo, se encuentran representados en la Fig. 46. En ella podemos ver que efectivamente los sistemas exhiben unos desplazamientos mayores son los mencionados  $\text{Zn(II)-REB}$  y  $\text{Ga(III)-REB}$ , el sistema  $\text{Cd(II)-REB}$  es muy semejante al del  $\text{Zn(II)-REB}$  aunque presenta una menor absorbancia. El estudio del sistema  $\text{Cu(II)-Rojo de Eriocromo B}$  ha sido realizado por HAKOILA (50) el cual determina la estequiometría del mismo así como su constante condicional de estabilidad mediante métodos electroquímicos, empleando un electrodo de ión cúprico. Posteriormente emplea este reactivo como indicador metalocrómico para la valoración de  $\text{Cu(II)}$  con AEDT.

JANAUER y KORKISCH (52) determinan espectrofotométricamente  $\text{Ni(II)}$  mediante este reactivo pero no dan datos sobre la estequiometría y la constante condicional del complejo formado.

En este estudio espectrofotométrico preliminar se observó que el sistema  $\text{Ga(III)-REB}$  en Urotropina 2,5 M presenta un máximo de absorción a 504 nm. lo cual supone un desplazamiento batocrómico con respecto al del reactivo de 35 nm. Fig. 47.

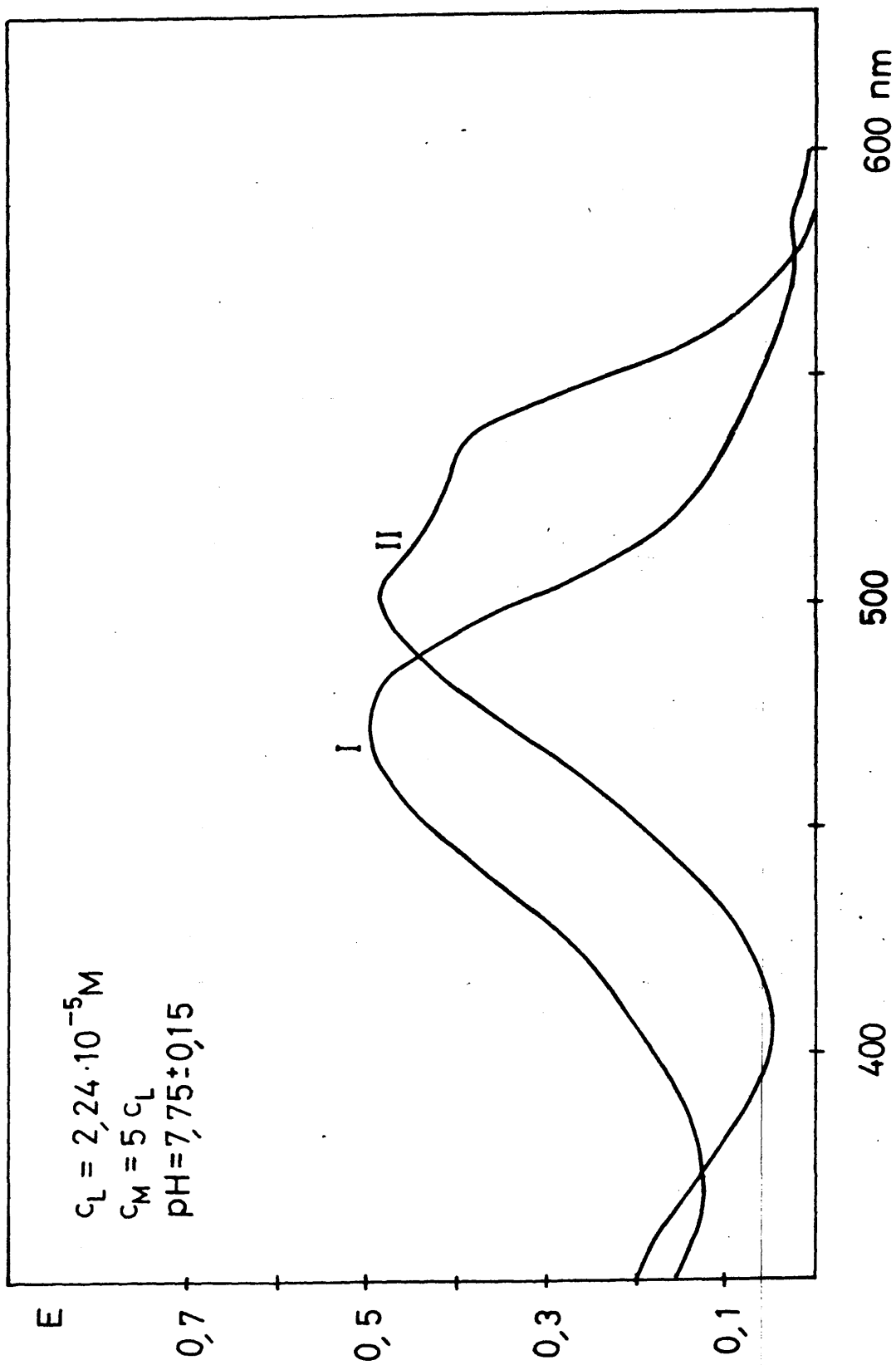


Fig 47

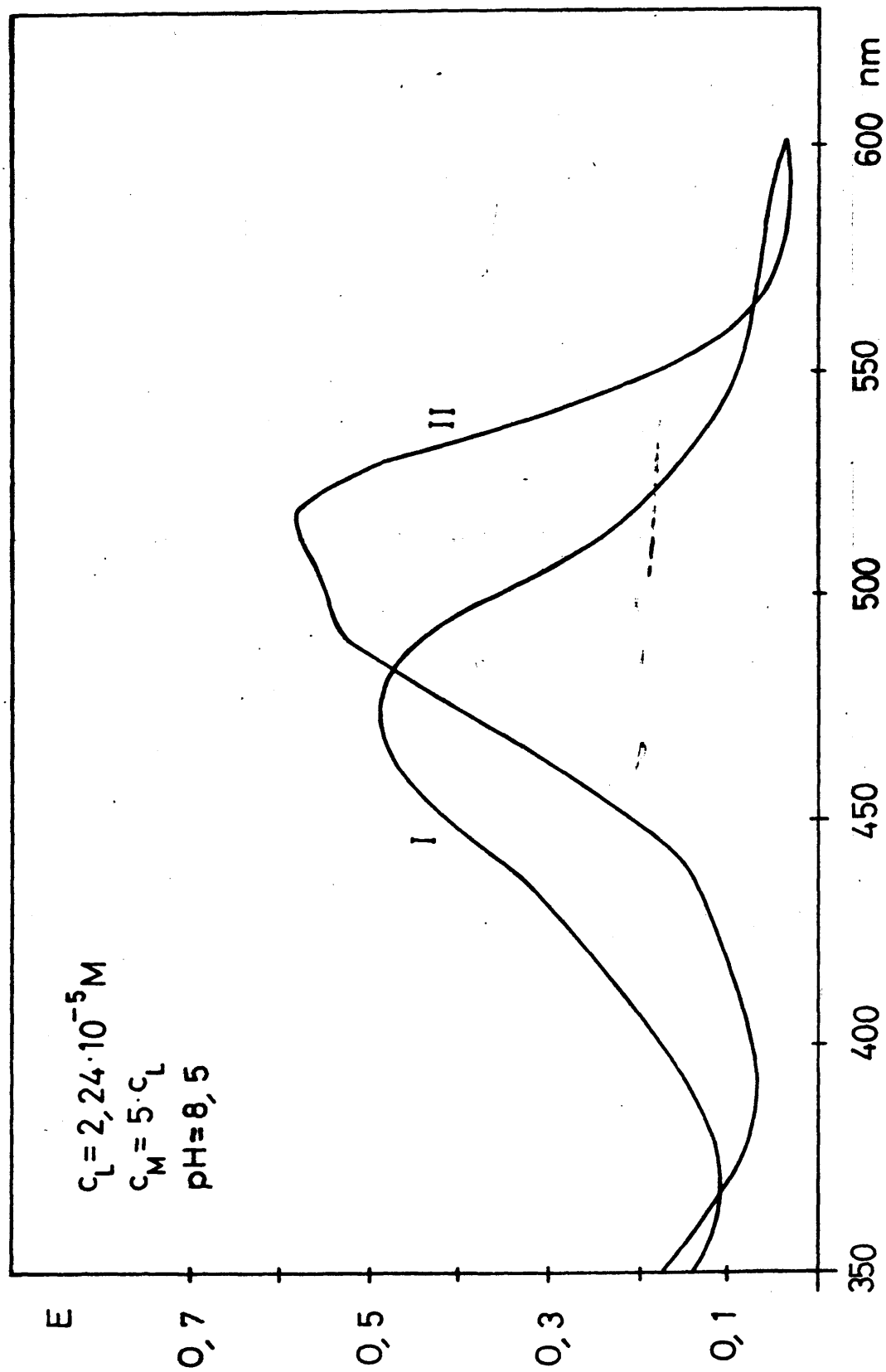


Fig 48

ción ( $C_M/C_L = 5$ ) frente a un blanco espectrofotométrico de agua destilada, para una concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M.

El coeficiente de extinción molar para este sistema a  $\lambda = 504$  se ha visto que asciende a  $4,75 \cdot 10^4$ .  $\epsilon_{504} = 4,75 \cdot 10^4$  moles $^{-1}$ .cm $^{-1}$ .l

A pesar del pequeño desplazamiento batacrómico observado se pudo realizar el estudio espectrofotométrico completo del sistema, tal y como se expondrá posteriormente.

En el caso del sistema Zn(II)-REB el registro de su espectro se realizó también en exceso de catión ( $C_M/C_L = 5$ ) y para una concentración  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M, obteniéndose el máximo de absorción a una  $\lambda = 516$  nm. Fig. 48. El estudio completo de este complejo se encuentra detallado en las siguientes secciones. El coeficiente de extinción molar resultó ser  $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$  moles $^{-1}$ .cm $^{-1}$ .l.

Estos espectros también se registraron para un exceso de catión de  $C_M = 50 C_L$ , no encontrándose ninguna diferencia con respecto a los de  $C_M = 5 C_L$ ; lo cual nos da una idea cualitativa previa sobre la estabilidad de los complejos.

En el caso del sistema Al(III)-REB se produce enseguida un precipitado abundante de hidrólisis, si se aumenta ligeramente la concentración de catión.

Si se aumenta la concentración del sistema Zr(IV)-REB se produce un abundante precipitado que va acompañado de un cambio de color importante (amarillo-----rojo); para la concentración antes expuesta de  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M y  $C_M = 5 C_L$  no se produce precipitación pero tampoco hay un cambio de color perceptible.

El Zn(II) forma con el Rojo de Eriocromo B un complejo de color rosa en una zona de pH neutra o ligeramente alcalina. Fig. 48.

Todo el estudio de la investigación de las condiciones óptimas de formación del complejo, como son el pH, la fuerza iónica, la cinética, etc. se efectuó trabajando con agua destilada, pero en vista de que se producían en algunas ocasiones ciertas irregularidades en la medida de la absorbancia, posiblemente por reacciones entre el reactivo y trazas metálicas presentes en el agua; se optó por pasar esta, através de una resina de intercambio iónico, con el fin de eliminar las impurezas de la misma. Este agua así tratada, se utilizó en todo el estudio de la estequiometría del complejo, así como posteriormente en el estudio del sistema Ga(III)-REB, como se detallará en la siguiente sección.

El espectro del sistema Zn(II)-REB en Urotropina- $\text{CLO}_4\text{H}$ , registrado en exceso de catión, presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de 516 nm. lo cual supone un desplazamiento batocrómico de 45 nm. con respecto al reactivo. El coeficiente de extinción molar del sistema calculado en el máximo de absorción, resultó ser de  $2,8 \cdot 10^4$  moles<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.1.

El estudio se realizó con una solución de  $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disuelto en agua y posteriormente valorada, en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  pH = 10, con una solución AEDT patrón, utilizando como indicador Negro de Eriocromo T.

#### 7.1.- Estudio de la influencia del exceso de metal y del orden de adición de los reactivos.

Con objeto de comprobar, a partir de qué exceso de metal sobre la concentración de ligando presente se logra el equilibrio, se preparó una serie en Urotropina 2,5 M, para una concentración de reactivo igual a  $2,24 \cdot 10^{-5}\text{M}$  y

Los complejos preparados en exceso de catión de 25 y 50 presentan precipitados de hidrólisis a la hora de medir su absorbancia.

El registro de los espectros del complejo, para las tres restantes relaciones, dió como resultado una medida de la absorbancia prácticamente igual en los tres casos; adoptándose para el desarrollo del trabajo posterior una relación de  $C_M/C_L = 5$ .

El orden de adición de los reactivos que se ha seguido en la formación del complejo ha sido 1º el Rojo de Eriocromo B, posteriormente el medio tamponante y por último el catión; igualmente se probó adicionar primero el medio tamponante, luego el catión y finalmente el reactivo, obteniéndose unos resultados en la medida de la absorbancia completamente concordantes con los anteriores. Con el fin de evitar una posible precipitación del hidróxido, en los casos que la concentración de Zn fuese alta, se adoptó siempre el orden de adición mencionado primeramente.

## 7.2.- Influencia del pH.

Se había visto en el estudio cualitativo previo que el complejo comenzaba a formarse a partir de un pH 5,0, no existiendo a pH inferiores ninguna variación de color entre el blanco y la muestra. Por ello al estudiar el pH óptimo de formación, se partió de un pH 5,5 variándose el mismo de 0,5 en 0,5 unidades hasta un pH 10.

Los medios tamponantes que se utilizaron fueron Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH = 5,5-8,5 y  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  pH = 8,0-10,0.

Todo el trabajo se efectuó en exceso de metal  $C_M = 5 C_L$  y para una concentración de ligando de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M.

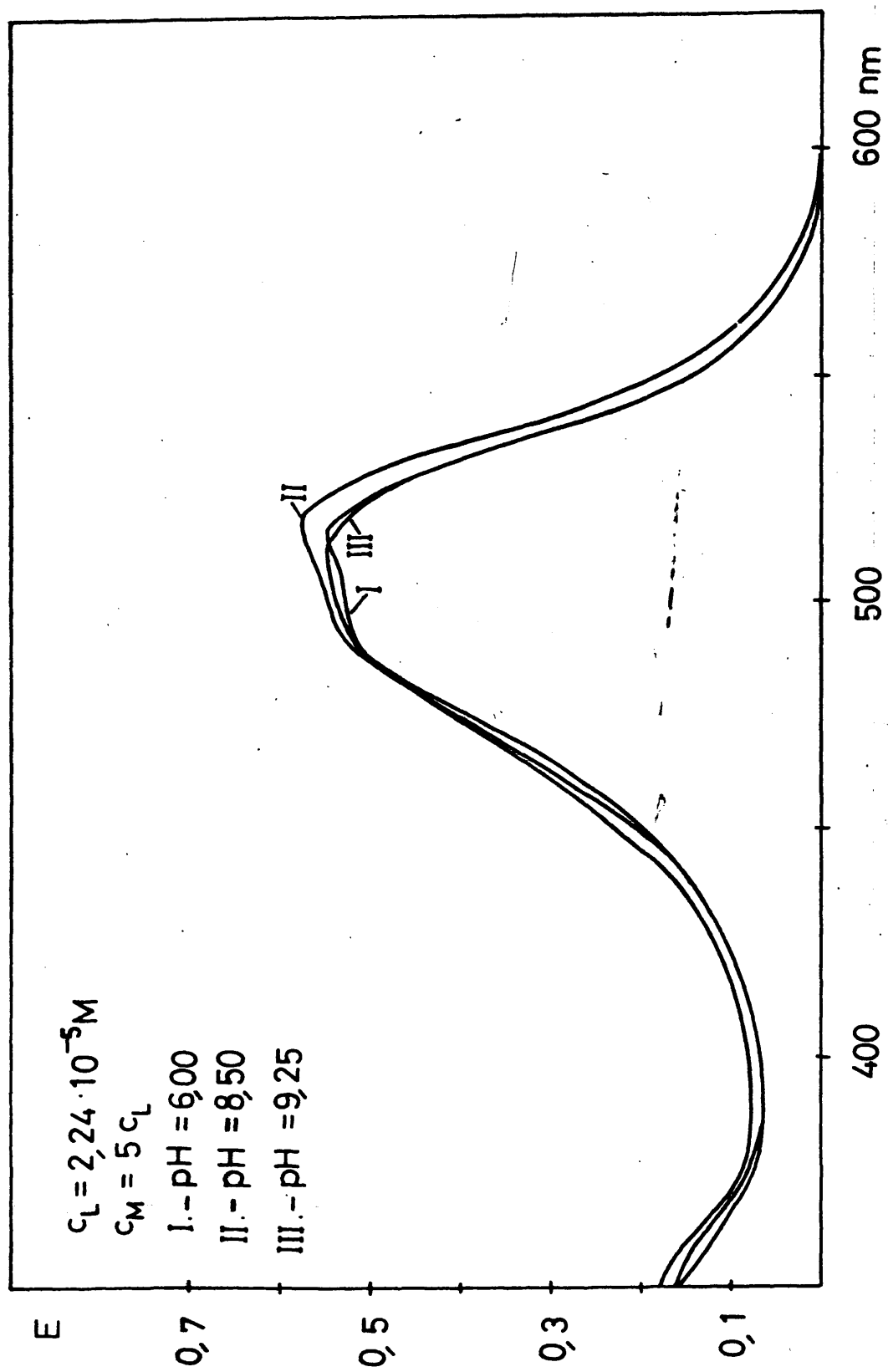


Fig 49



pueden ver en la Fig. 49. De este trabajo podemos decir que los valores de absorbancia obtenidos en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  son semejantes a los obtenidos en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ ; pero el máximo de absorción en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  se desplaza ligeramente hacia la zona del espectro de mayor energía, encontrándose a una longitud de onda de 510 nm, mientras que en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  esta a 516 nm.

Si se representa la absorbancia del sistema  $\text{Zn(II)}$ -Rojo de Eriocromo B frente al pH, Fig. 50, se puede ver que esta, se mantiene constante desde un pH 7,0 a un pH 8,5.

El reactivo exhibe un máximo de absorción a una longitud de onda de 470 nm. siendo su absorbancia constante desde un pH 7,0 hasta un pH 9,0, ya que a partir de este pH la absorbancia va decreciendo debido a una menor estabilidad del reactivo, puesto que se ha observado una más rápida decoloración del mismo a medida que asciendo el pH.

En la zona del espectro donde se encuentra el máximo del complejo, el reactivo presenta una absorbancia que se mantiene constante dentro del intervalo de pH comprendido entre 6,0 y 9,9.

A la vista de estos resultados, se eligió como pH óptimo de formación del complejo el del  $8,2 \pm 0,1$  en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ .

### 7.3.-Cinética de formación del sistema complejo

Con objeto de determinar el tiempo óptimo de formación del complejo y el período en el cual se mantiene estable, se prepararon dos muestras del mismo, una en presencia de exceso de metal y otra en exceso de ligando, midiéndose la absorbancia de ambas, a intervalos crecientes de tiempo, a la longitud de onda del máximo de absorción del complejo.

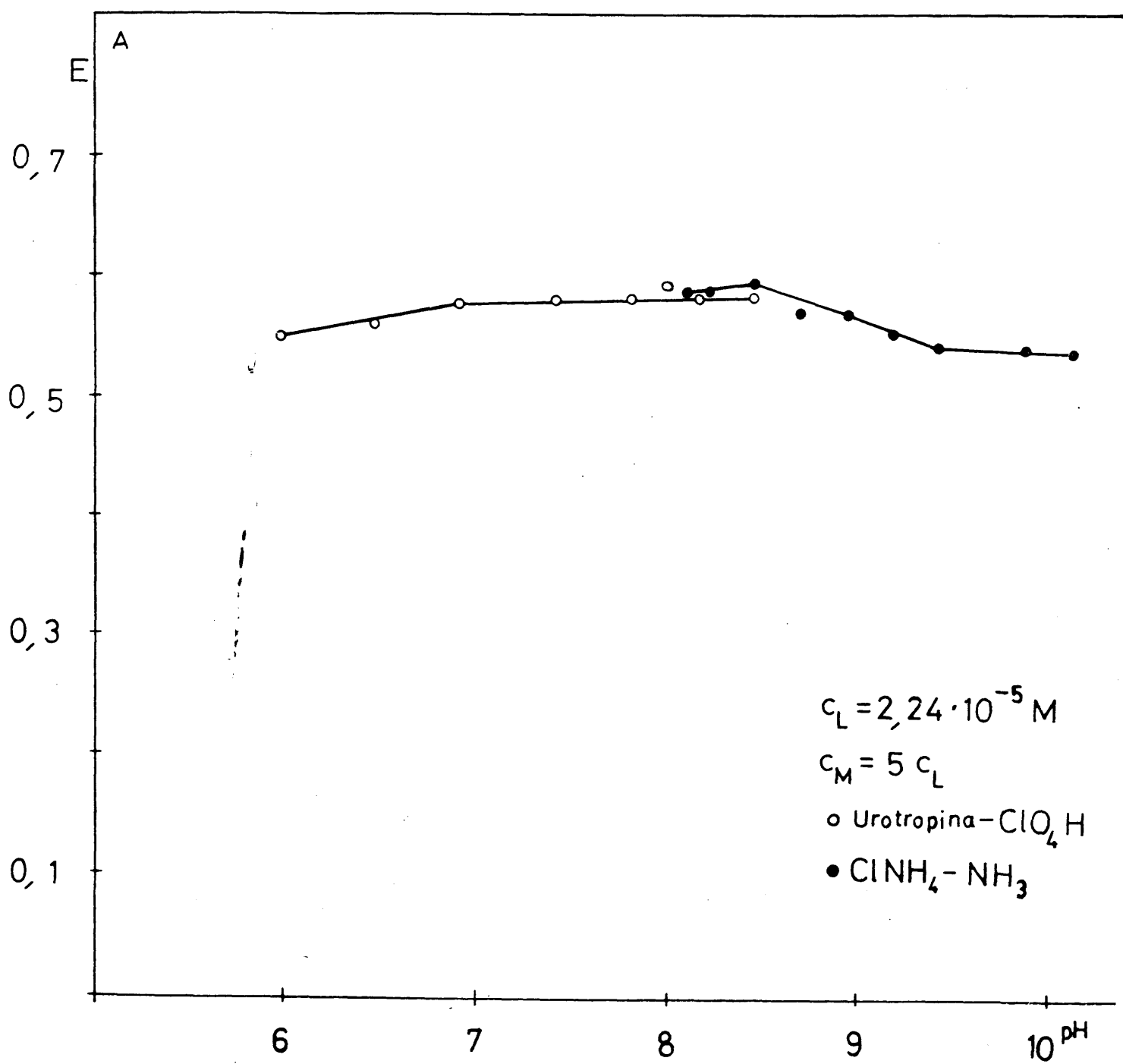


Fig 50

en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$   $\text{pH} = 8,5$ , para  $C_M = 5 C_L$  y  $C_L = 5 C_M$ , siendo la concentración de ligando y de metal de  $2,24 \cdot 10^{-5} \text{M}$ , respectivamente.

En Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  se realizaron las medidas a  $516 \text{ nm}$ , mientras que en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  el máximo de absorción se encuentra a  $\lambda = 512 \text{ nm}$ .

A partir de los resultados obtenidos podemos decir que el complejo se forma instantáneamente tanto en exceso de ligando como de catión, en los medios estudiados.

El complejo formado en exceso de metal en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ , se mantiene estable, en todo el periodo en que se efectuaron las medidas, que fué hasta las 100 primeras horas; el mismo complejo en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  se mantiene estable durante las primeras 7 horas, disminuyendo posteriormente su absorbancia en 3 % en las 70 horas siguientes.

El sistema formado en exceso de ligando, en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ , experimentó un descenso en el valor de la absorbancia de un 2 % en las 2 primeras horas, para mantenerse posteriormente estable durante las 30 horas siguientes, a continuación su absorbancia descendió ostensiblemente hasta un 28 % en las 70 horas siguientes. En  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  se produce igualmente un descenso de la absorbancia de 1,7 % en las 2 horas iniciales, para después mantenerse constante hasta, al menos, 7 horas después de haberlo preparado, posteriormente la absorbancia decrece hasta un 30 % al cabo de 120 horas.

Este descenso del valor de la absorbancia que se observó al trabajar en exceso de ligando se debe a la falta de estabilidad del reactivo libre que acaba por decolorarse al cabo de 48 ó 72 horas, apareciendo entonces el color rosa típico del complejo.

temas, tanto el formado en exceso de catión, como de ligando, en los dos medios estudiados, son estables dentro del intervalo comprendido entre 2 y 8 horas después de haberlos preparado, sabiendo que si el sistema está preparado en exceso de metal, las medidas se pueden realizar instantáneamente.

#### 7.4.- Influencia de la fuerza iónica

Con el fin de investigar la influencia de una concentración iónica elevada sobre la disociación del complejo, se preparó una serie de muestras del mismo, a una concentración  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M y para una relación metal/ligando igual a 5, en la que se varió la fuerza iónica existente desde  $10^{-2}$  a 1.

El estudio se realizó en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH =  $8,3 \pm 0,1$  y  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  pH =  $8,1 \pm 0,1$ , fijándose la fuerza iónica mediante la adición de cantidades crecientes de una disolución de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  4 M. Las medidas se efectuaron a las longitudes de onda del máximo del complejo,  $\lambda = 516$  nm en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  y  $\lambda = 512$  nm en  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$  midiendo frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

Los resultados obtenidos en ambos casos demuestran que el complejo se ve afectado por la presencia de una fuerza iónica elevada en, muy pequeña magnitud, ya que se produce una disminución de la absorbancia del orden de un 3 %, a lo largo de todo el intervalo estudiado.

#### 7.5.- Verificación de la ley de Beer

Con el fin de determinar el intervalo en el sistema Zn(II)-Rojo de Eriocromo B cumple la ley de Lambert-Beer, se hizo una serie en la que se fue variando la concentración presente de Zn, entre unos límites de  $2,2 \cdot 10^{-6}$  M y

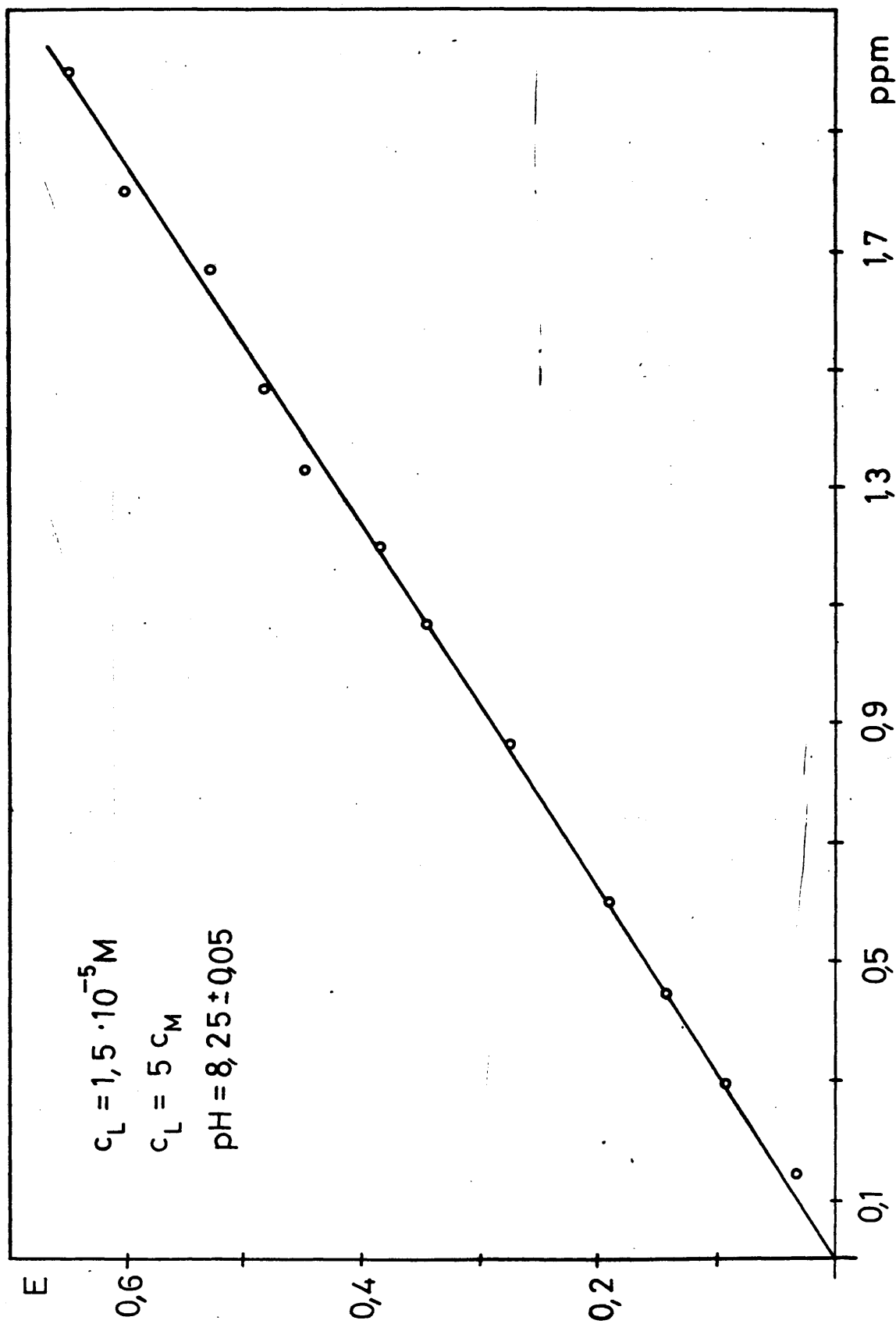


Fig 51

concentración de metal existente

El trabajo se verificó en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH = 8,25<sup>+</sup>  
± 0,05, realizándose las medidas, a la longitud de onda del  
máximo del complejo (516 nm), frente a un blanco espectrofo-  
tométrico que contuviese una concentración de reactivo igual  
a la presente en las muestras.

Cuando se llevó a cabo este trabajo se encontraron  
ciertas irreproducibilidades en los resultados obtenidos, ya  
que había puntos que se iban incomprensiblemente de la rec-  
ta de calibrado, se pensó que estos errores podían deberse  
a trazas metálicas que contuviese el agua destilada y dada  
la sensibilidad del método nos interfiriesen, por ello se  
comenzó a utilizar agua destilada, que posteriormente se ha-  
cía pasar por una columna de intercambio iónico con el fin  
de purificarla. El empleo sistemático de agua, así tratada  
evitó en todo momento, las irregularidades arriba menciona-  
das.

Los resultados obtenidos demuestran que la ley de  
Beer se cumple en todo el intervalo estudiado que va desde  
0,15 a 2,0 ppm. Fig. 51.

A partir de los valores de la absorbancia que se en-  
contraron, se calculó el coeficiente de extinción molar,  
siendo este mucho más bajo que el calculado por otros mé-  
todos; esto se debe a que la absorbancia del reactivo medi-  
da a la longitud de onda del máximo de absorción del com-  
plejo, es bastante alta, cometiéndose por lo tanto un error  
considerable al restar la absorbancia debida al reactivo  
total, en vez de la debida al reactivo libre.

#### 7.6.- Estudio de la estequiometría del sistema complejo.

Los métodos que se emplearon para la determinación  
de la fórmula del complejo fueron: relación molar, variacio-

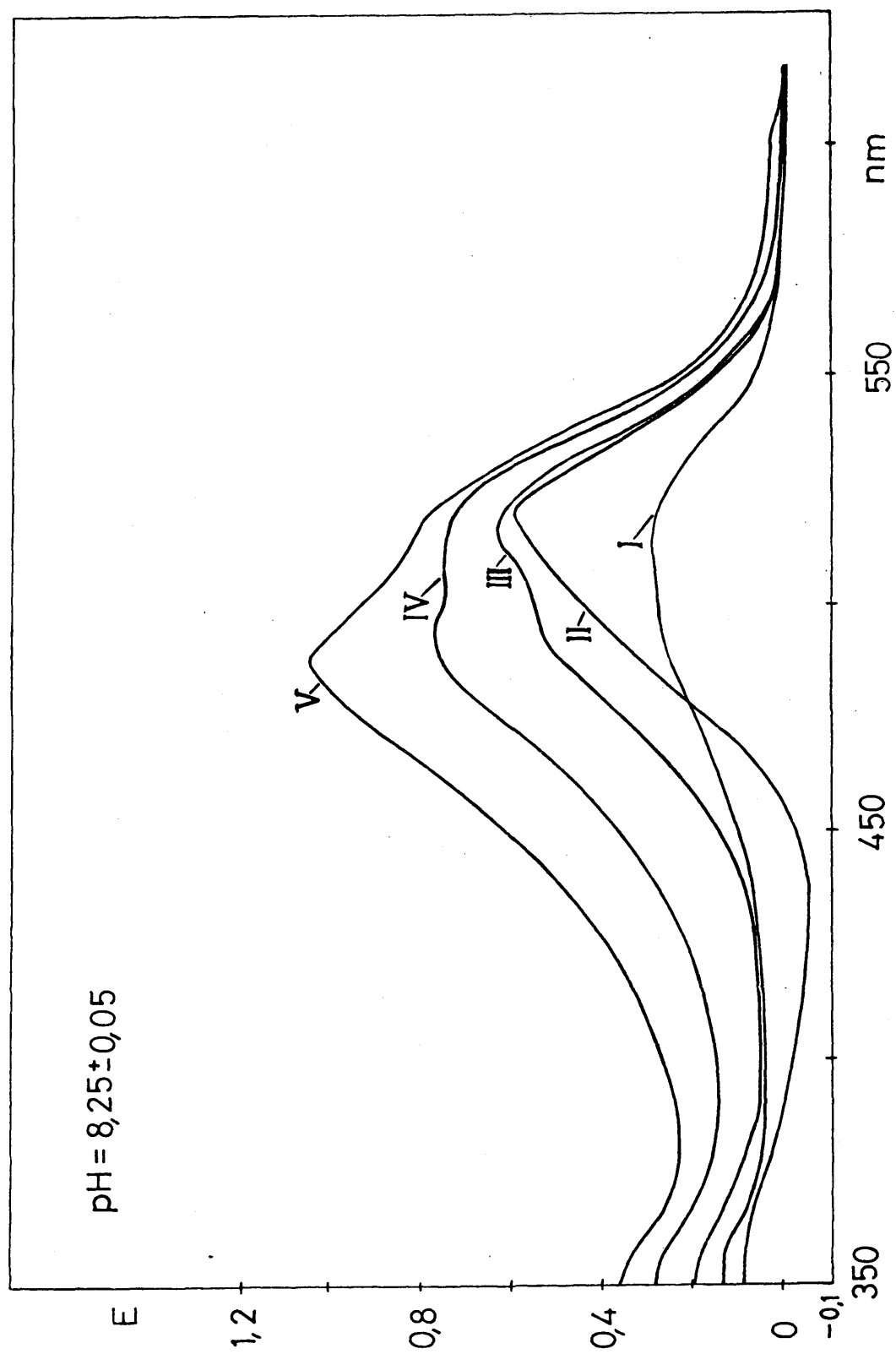


Fig 52

de pendientes.

### 7.6.1.- Método diferencial

Este método consiste en formar el complejo en exceso de ligando y medir su absorbancia en el espectrofotómetro filtrando frente a distintos blancos del reactivo.

Los espectros obtenidos se comparan con el registrado en exceso de catión.

Los distintos blancos se prepararon, teniendo en cuenta la pureza del reactivo, a partir de la concentración de reactivo libre, calculada suponiendo distintas estequiometrías.

En nuestro caso se investigaron las siguientes :  
 $ML$ ,  $ML_2$ ,  $M_2L_3$  y  $M_3L_2$ .

El estudio se realizó en Urotropina- $ClO_4H$  pH = 8,20. Se prepararon dos muestras, una en exceso de ligando ( $C_L/C_M = 5$ ), para una concentración de metal de  $2,24 \cdot 10^{-5} M$  y otra en exceso de metal ( $C_M/C_L = 5$ ), siendo la concentración de ligando de  $1,12 \cdot 10^{-5} M$ .

Los resultados que se obtienen se pueden ver en la Fig. 52; en ella observamos, que por simple comparación de la forma de los espectros podemos descartar las estequiometrías  $ML_2$  (fig. 52-V) y  $M_2L_3$  (Fig. 52-IV), mientras que los espectros obtenidos para  $ML$  ( Fig. 52-III) y  $M_3L_2$  (Fig 52-II) son muy semejantes al obtenido en exceso de catión. (Fig 52-I).

Si se comparan los coeficientes de extinción molar de estas dos últimas estequiometrías calculados a partir de sus espectros correspondientes, con el obtenido a partir



may semejantes en el caso de  $M_3L_2$  ( $M = Cu$ ),  
 $\text{moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot l$  para  $C_L/C_M = 5$  y  $2,80 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{moles}^{-1}$  para  
 $C_M/C_L = 5$ ), mientras que para la estequiometría  $M_3L_2$  fue-  
ron muy distintos ( $7,93 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot l$  para  $C_L/C_M = 5$  y  
 $5,50 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{moles}^{-1}$  para  $C_M/C_L = 5$ ).

A partir de estos valores obtenidos experimentalmen-  
te se puede deducir que la estequiometría del complejo par-  
ce ser  $ML$ , hecho que se comprobó posteriormente mediante los  
otros métodos.

#### 7.6.2.- Relación molar.

Con objeto de realizar este método se efectuaron dos  
series de muestras en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$   $\text{pH} = 8,2 \pm 0,1$ ; mientras  
que en una de ellas se fue variando la concentración de li-  
gando, manteniendo fija la de catión, en la otra se fijó la  
de ligando y se fue variando la de catión.

El trabajo se realizó des veces; en la primera ocasión  
se incrementaron las relaciones  $C_M/C_L$  y  $C_L/C_M$  desde 0,2 hasta  
10, manteniéndose una concentración en la especie fija de  
 $2,24 \cdot 10^{-5} M$ .

Los resultados obtenidos se pueden observar en las  
Figs.- 53 y 54; en ellas se puede ver, en el caso de la re-  
presentación de la serie en un exceso de metal ( $C_M/C_L$ ), un  
cambio de pendiente brusco para una relación aproximada  
 $C_M/C_L = 1$ , a partir de la cual la absorbancia se mantiene  
constante; en la representación de la otra serie el cambio  
de pendiente se produce para una relación  $C_L/C_M$  aproxima-  
mente igual a 1,2. En ambas relaciones hubo que hacer una co-  
rrección, restando la absorbancia parásita debida al reac-  
tivo libre a aquellos puntos en que el valor obtenido era la  
suma de la absorbancia del complejo más la del reactivo. El  
reactivo libre se calculó suponiendo la estequiometría  $ML$  que  
ya había sido obtenida por otros métodos.

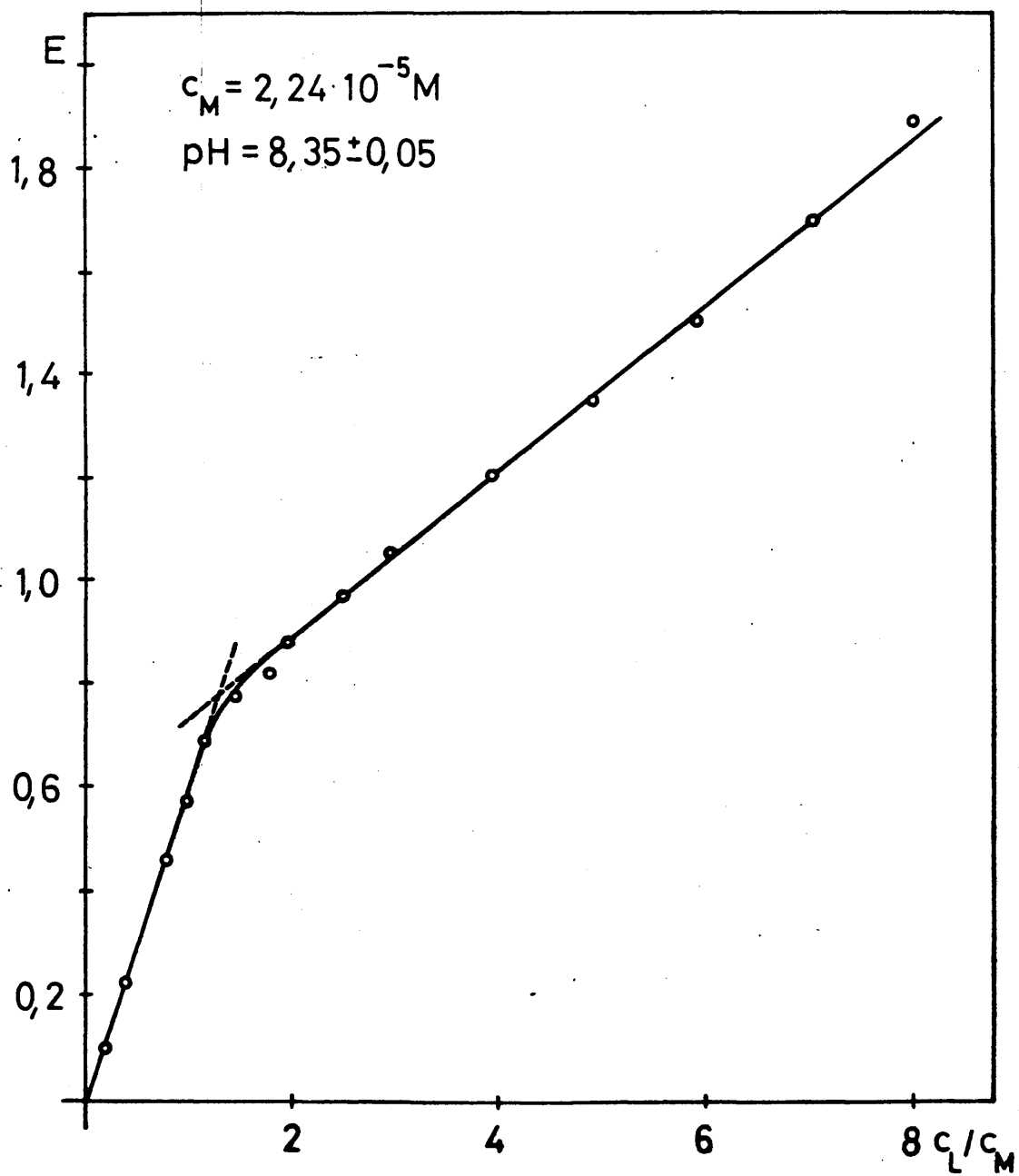


Fig 53

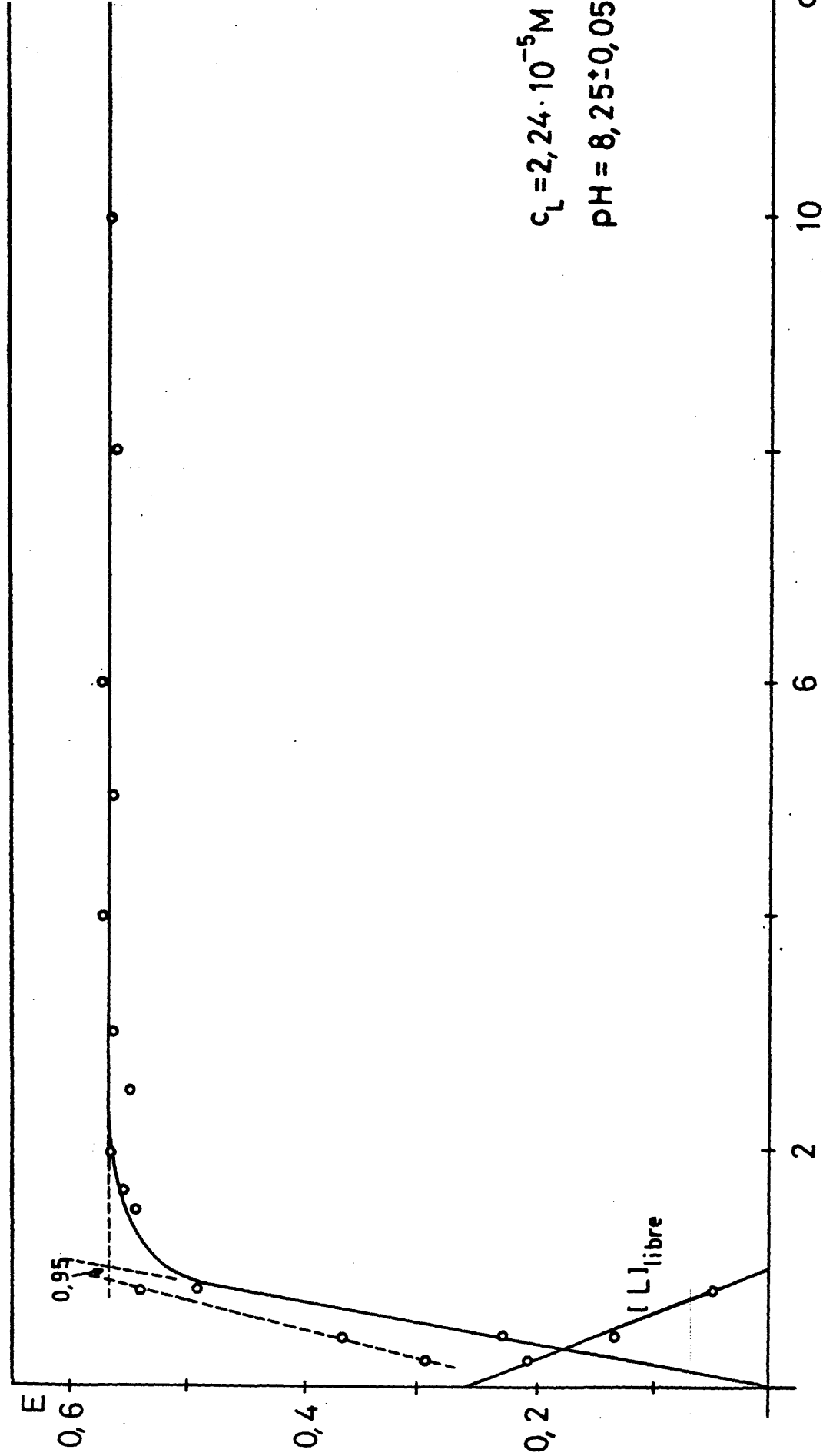


Fig 54

las proximidades del cambio de pendiente de ambas relaciones se volvió a repetir el estudio disminuyendo el intervalo investigado, ya que ya se había comprobado que no existía ningún cambio para excesos elevados tanto de ligando como de ca tión.

El trabajo se llevó a cabo para valores  $C_L/C_M$  y  $C_M/C_L$  comprendidas entre 0,1 y 2,0, en Urotropina- $ClO_4$  pH = 8,20, siendo la concentración en la especie que se mantiene fija igual a  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M.

Una vez hecha la corrección debida al ligando libre, su puesta la estequiometría ML, se pueden observar los resultados obtenidos en la Figs. 55 y 56; en ellas se observa que los puntos de corte obtenidos al estrapolar las tangentes trazadas a ambas ramas de la función, se encuentran para valores de  $C_M/C_L$  y  $C_L/C_M$  de 0,94 y 1,08 respectivamente.

Estos valores concuerdan plenamente con los esperados para la estequiometría ML, ya que sabemos que la pureza del reactivo es del 94  $\pm$  2 %.

Al hacer la recta de calibrado para el reactivo solo, con objeto de restar la absorbancia debida al reactivo libre a aquellos puntos de ambas representaciones que tenían exceso de ligando, se observó (Fig. 57) la existencia de una falta de linealidad en la representación, obteniéndose una recta con un cambio de pendiente para una concentración de reactivo del orden de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M, siendo los valores obtenidos mas altos de los esperados para concentraciones de reactivo menores que la indicada arriba.

### 7.6.3.-Variaciones continuas isomolares.

Para aplicar este método se preparó una serie de muestras del complejo en las que se fue variando la fracción molar de Zn(II) ( $C_M/C_M + C_L$ ) de 0,1 en 0,1 unidades y de

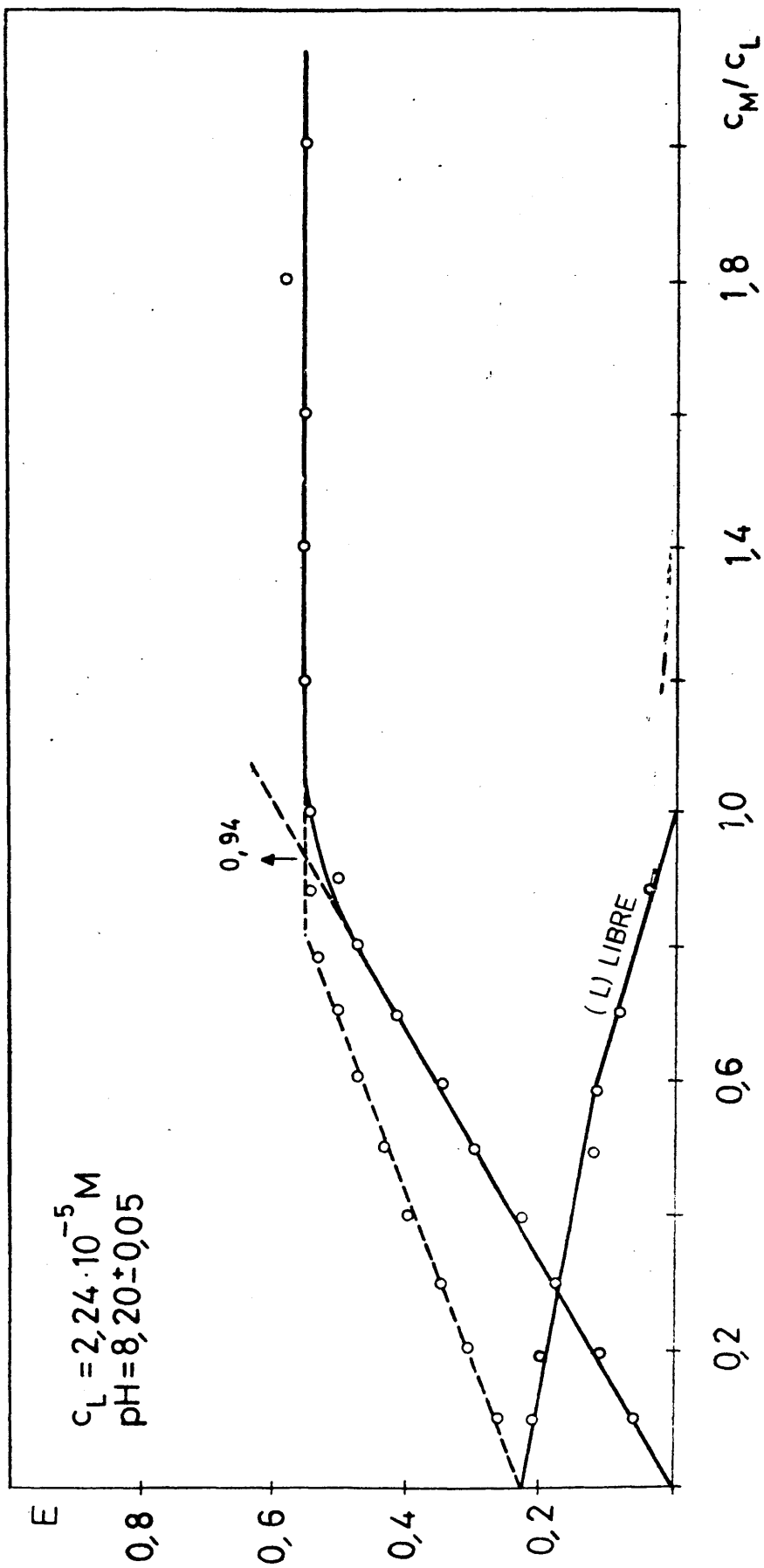
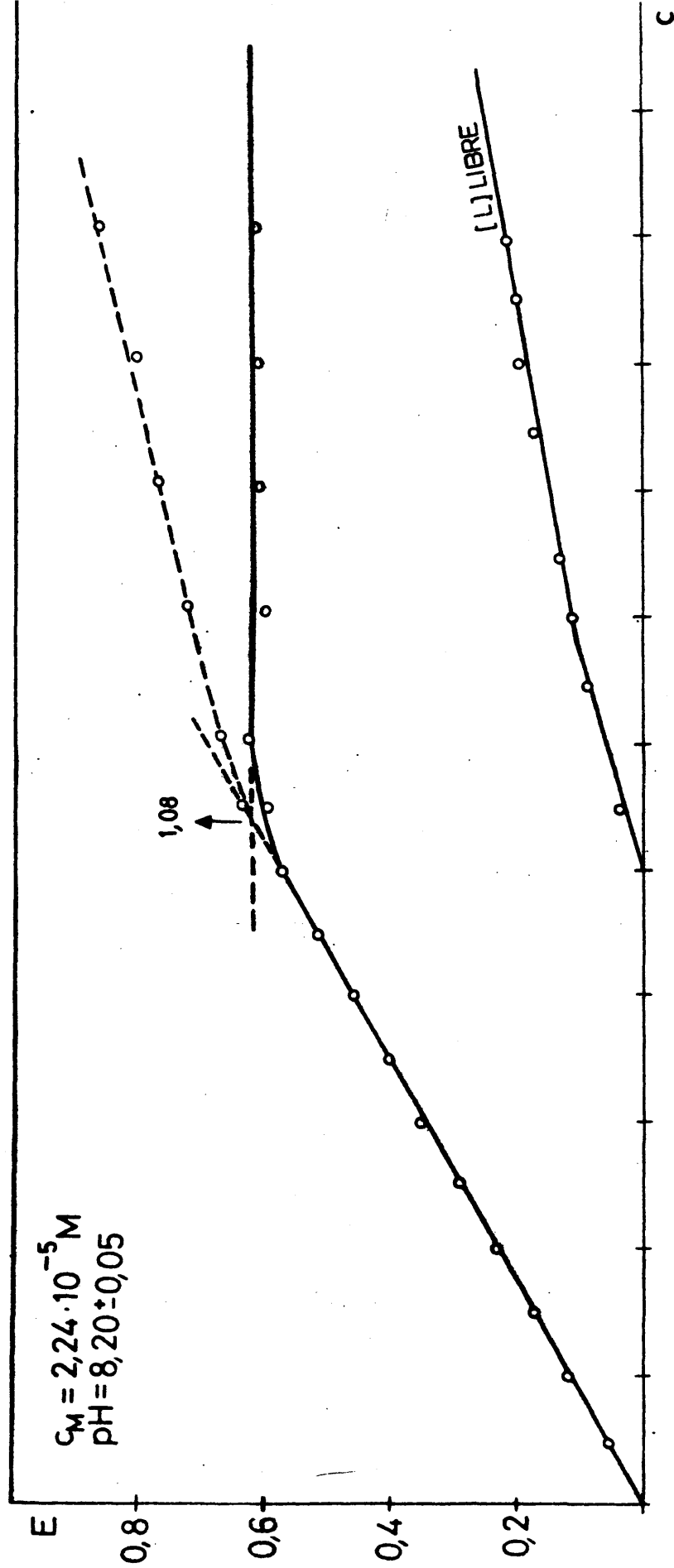


Fig 55

Fig 56



peraba se produjese el cambio brusco de pendiente de la función obtenida al representar absorbancia frente a fracción molar; en todo momento la concentración molar total se mantuvo constante,  $C_M + C_L = Cte. = C_T$

Se trabajó en Urotropina- $ClO_4H$   $pH = 8,25 \pm 0,05$  a dos concentraciones distintas  $C_M + C_L = 5,50 \cdot 10^{-5} M$  y  $C_M + C_L = 2,75 \cdot 10^{-5} M$ , midiéndose la absorbancia de cada muestra a la longitud de onda donde se encuentra el máximo del complejo (516 nm), frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada.

Al hacer la representación de la absorbancia frente a la fracción molar (Fig. 58) se observa a ambas concentraciones un cambio brusco de la pendiente de la recta, produciéndose un punto de corte las tangentes trazadas a ambos lados de la función molar de 0,45 en el caso de  $C_M + C_L = 5,50 \cdot 10^{-5} M$  y 0,47 en  $C_M + C_L = 2,75 \cdot 10^{-5} M$ .

Ahora bien si efectuamos la corrección debida a la absorbancia del reactivo libre, supuesta la estequiometría ML; los puntos de intersección corresponden a valores de la fracción molar de 0,485 y 0,490 respectivamente.

Esta corrección es necesario hacerla, ya que el reactivo tiene una absorbancia elevada a la longitud de onda en que estamos realizando las medidas,

A la vista de estas gráficas podemos ver que el reactivo tiene una estabilidad alta, ya que se encuentra muy poco disociado, siendo el grado de disociación  $4,8 \cdot 10^{-2}$  para  $C_T = 5,50 \cdot 10^{-5} M$  y  $5,3 \cdot 10^{-2}$  si  $C_T = 2,75 \cdot 10^{-5} M$ , concordando perfectamente estos resultados con los esperados en teoría (mayor dilución, mayor grado de disociación).

Resumiendo los resultados experimentales obtenidos, podemos decir que mediante este método se vuelve a confirmar

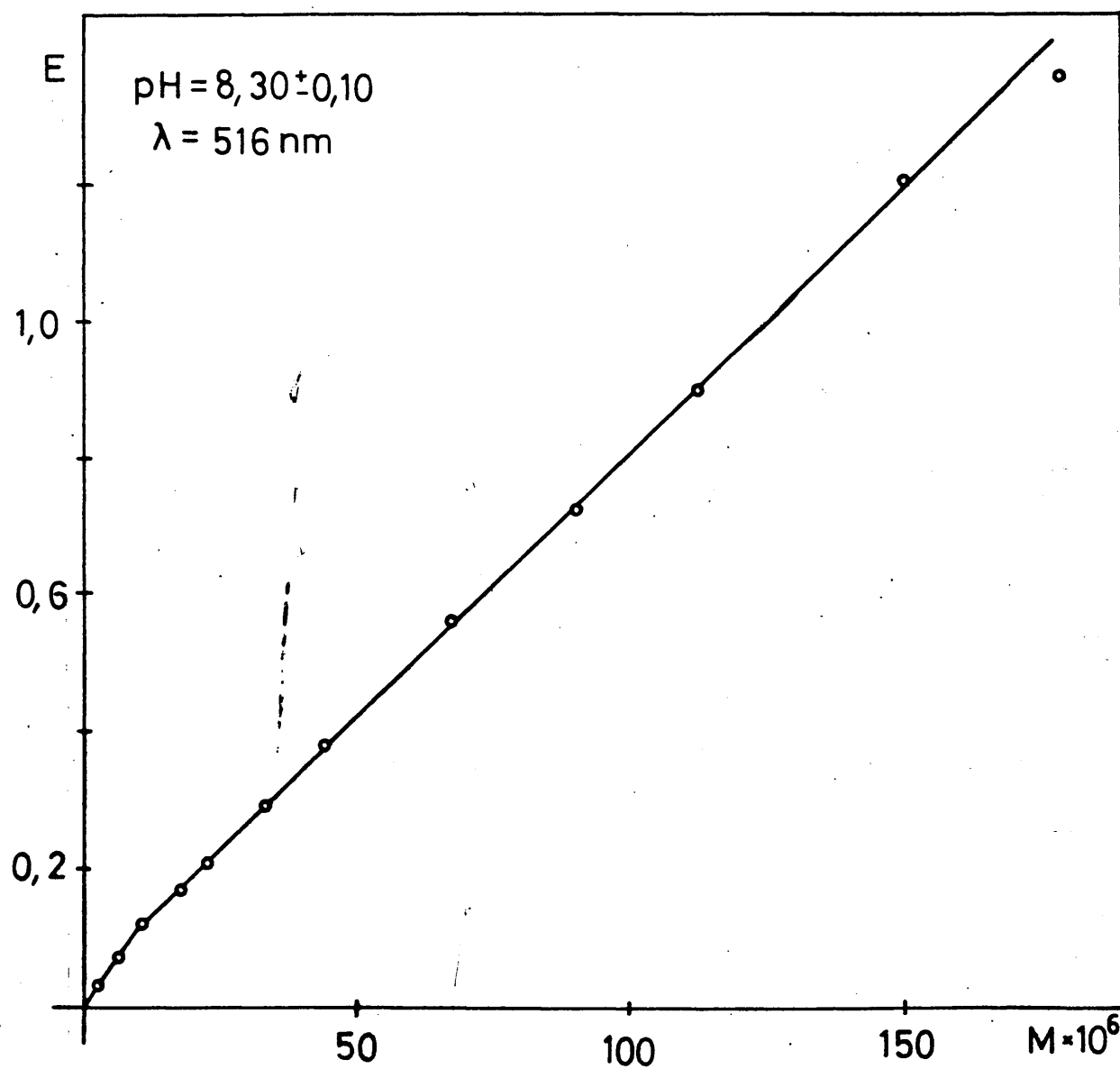


Fig 57



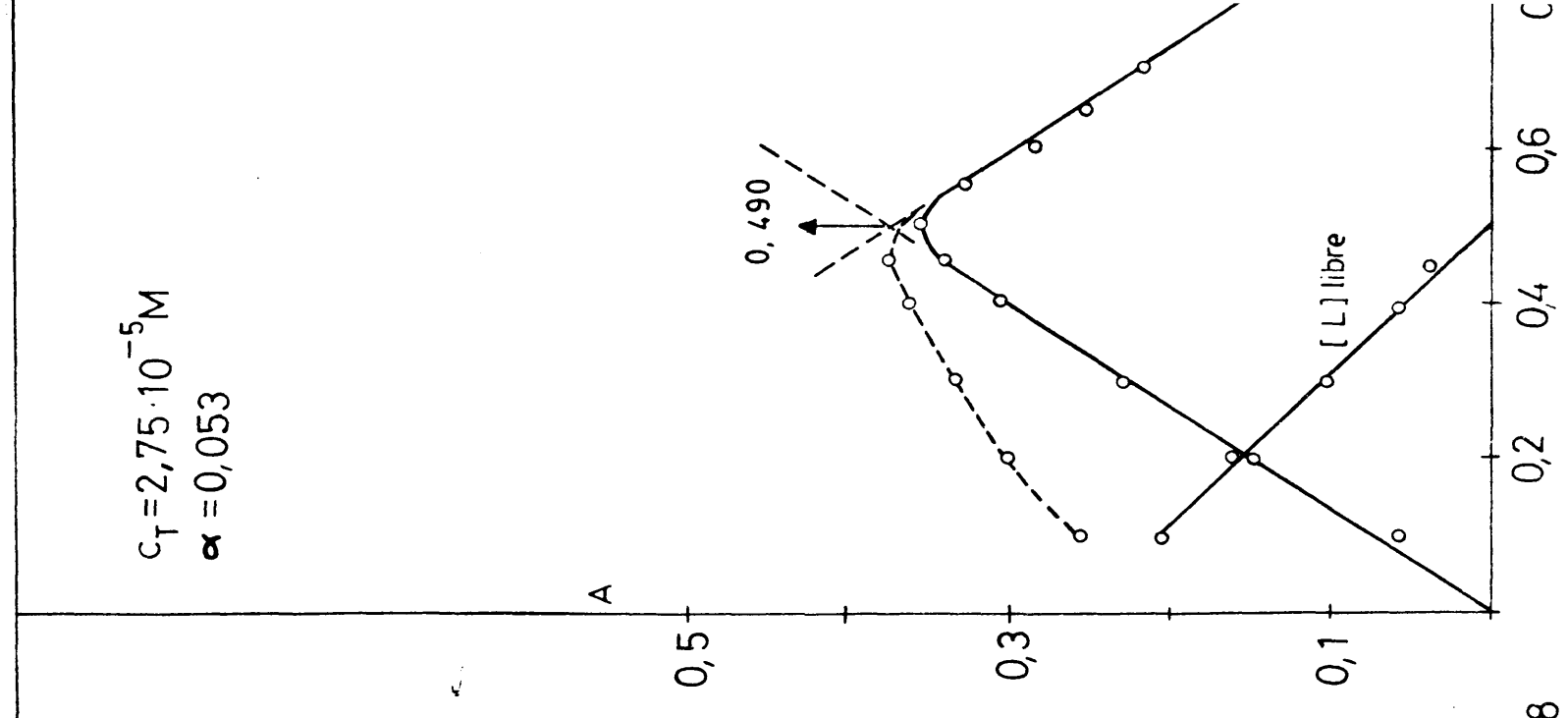
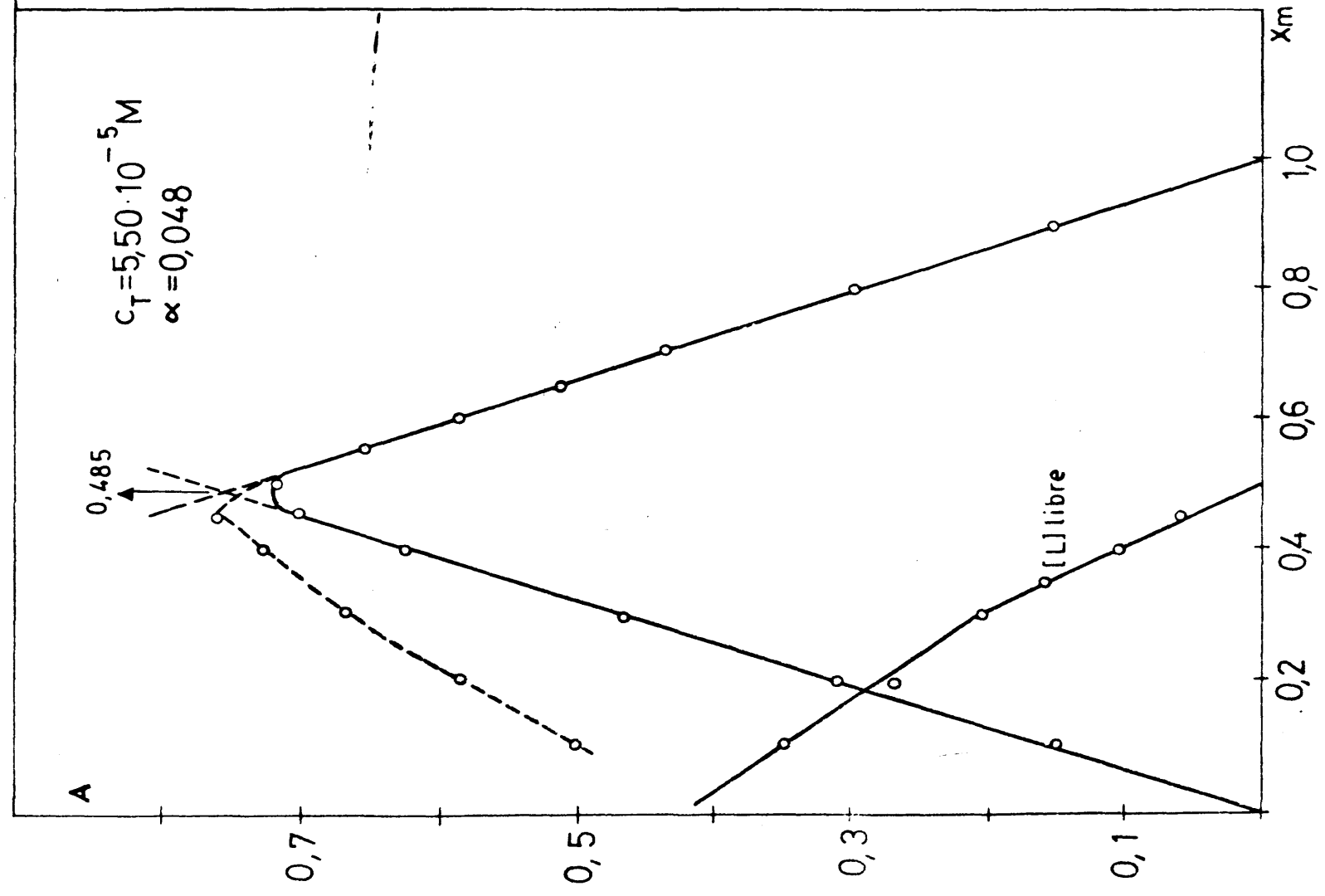


Fig 58

el esperado para esta estequiometría ( $C_M/C_M + C_L = \frac{1}{2} = 0,5$ ).

#### 7.6.4.- Relación de pendientes.

Para llevar a cabo la aplicación del método se prepararon dos series, una de ellas en exceso de ligando ( $C_L/C_M=5$ , siendo  $C_M$  la máxima concentración de catión existente) y otra en exceso de catión ( $C_L/C_M = 5$ , siendo  $C_L$  la máxima concentración de reactivo existente).

Se trabajó con una concentración fija, del ligando en la primera serie o del catión en la segunda, igual a  $1,5 \cdot 10^{-4} M$ . El estudio se realizó en Urotropina- $ClO_4H$   $pH = 8,25 \pm 0,05$ . Las medidas se realizaron a la longitud de onda del máximo del complejo, midiendo, en el primer caso frente a un blanco de reactivo que contuviese la misma concentración que la existente en la muestra o frente a agua destilada en el segundo caso.

Al hacer la representación de la absorbancia frente a la concentración (Fig. 59) en ambas series, se obtuvieron dos rectas, siendo la pendiente de la que representa la serie en la concentración de metal se mantiene constante, mayor que la que representa a la otra serie.

La relación entre ambas pendientes (pendiente exceso de metal/pendiente exceso de ligando) es de 1,29, la cual no coincide con lo esperado para ninguna de las estequiometrías investigadas. Si suponemos una pureza media del reactivo del 94 %, a la que mas se asemeja sería a la estequiometría  $M_3L_2$  ( $3 \times 94 / 2 \times 100 = 1,41$ ), lo cual no concuerda con el resultado obtenido por los otros procedimientos.

Este hecho tiene una explicación lógica, ya que debido a la elevada absorbancia del reactivo en la zona del máximo del complejo, se comete un error importante al restar,

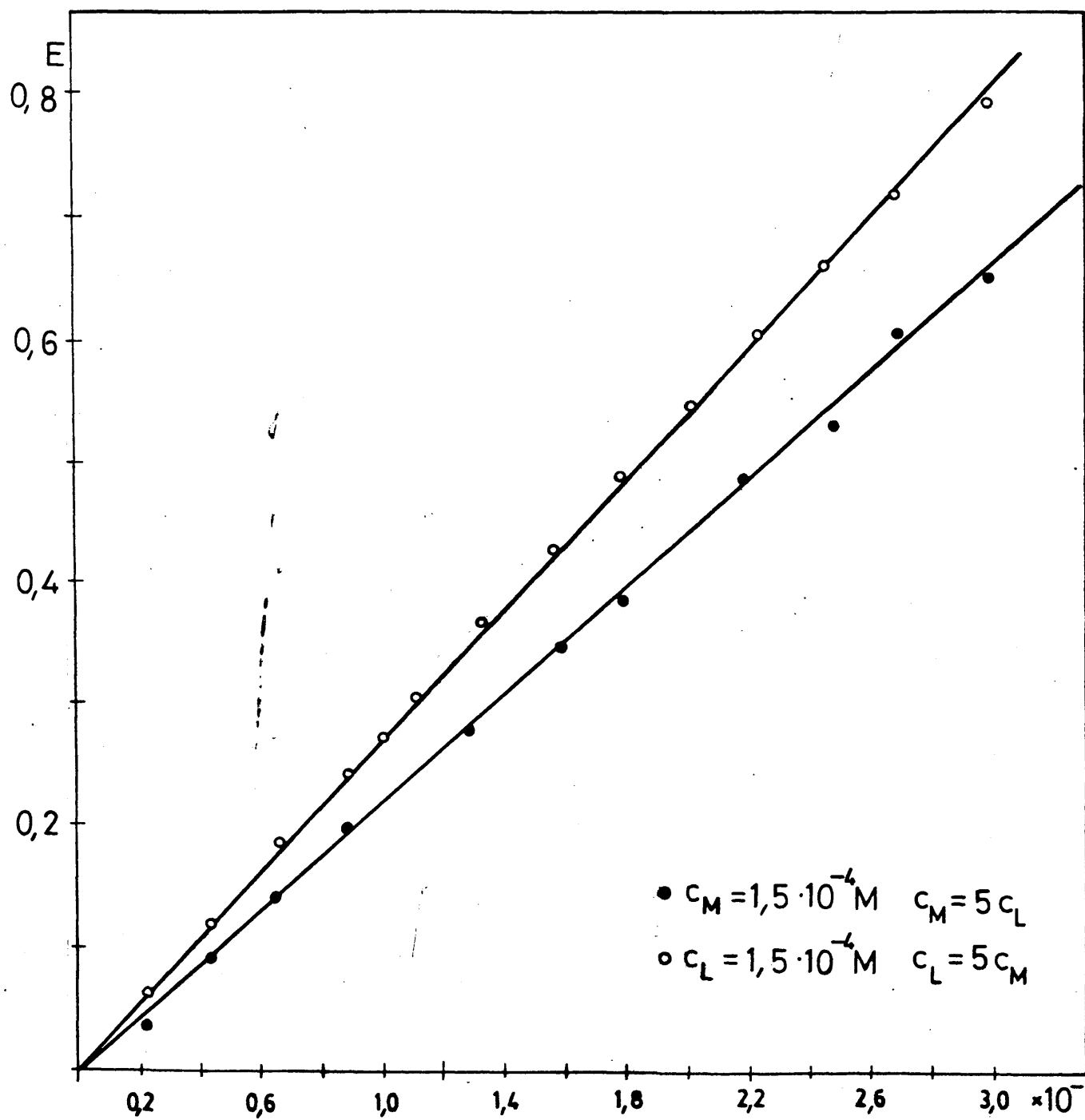


Fig 59

total del reactivo en vez de la del reactivo libre; como consecuencia el valor de la pendiente de esta **recta es menor** de lo esperado, y por lo tanto la relación pendiente exceso de metal/pendiente exceso de ligando es mayor de la que correspondería teóricamente. Esta aplicación viene apoyada por los resultados obtenidos, ya que el coeficiente de extinción molar calculado a partir de los valores experimentales de esta serie es mucho menor que el calculado por los restantes métodos, resultando ser  $2,08 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Por todo lo expuesto hasta ahora, podemos anticipar que este método no es apropiado para aquellos casos, como el presente, en los que la absorbancia del reactivo en la zona de medida del complejo es considerable.

#### 7.7.- Cálculo de la constante aparente de formación del complejo.

La constante aparente de disociación del complejo Zn(II)-REB se calculó a partir de las gráficas de variaciones continuas y de relación molar, así como por el método de las absorciones proporcionales propuesto por Budessinsky, en el que hubo que introducir alguna modificación, como se detallará posteriormente.

Igualmente se intentó calcular dicha constante empleando el método de MUKHERJI, BANERJI y DEY (71, 72) descrito en el apartado II.3.4.1.; pero debido a la alta estabilidad exhibida por este complejo, lo cual se comprueba por la poca diferencia existente entre el valor de la absorbancia teórica y la experimental que se obtuvo para la relación estequiométrica ligando-metal, tanto mediante la aplicación del método de la relación molar como de las variaciones continuas isomolares, no se pudo lograr dicho propósito; ya que debido a la pequeña disociación del complejo, el valor de  $x$  correspondiente a la cantidad de complejo disociado tomaba valores

error puesto que eran inferiores al error inherente al método espectrofotométrico, obteniéndose una gran dispersión de valores que oscilaban desde un  $pK = 6,50$  a un  $pK = 8,25$ .

A partir de las gráficas de la relación molar se calcularon las concentraciones de cada especie en el equilibrio, en el punto estequiométrico. Para ello se utilizaron los valores experimentales obtenidos para la absorbancia en dicho punto y el valor máximo obtenido cuando se trabaja en un elevado exceso de metal o ligando según la relación en que se esté trabajando. Al hacer los cálculos del valor de estas concentraciones en el equilibrio, para la relación  $C_M/C_L$  se supuso una pureza media del reactivo del 94 %. A partir de los valores calculados para dichas concentraciones se obtuvo, mediante la aplicación de la Ley de acción de masas, la constante aparente del complejo así como su  $pK$ .

Igualmente se calculó el valor de la constante a partir de las gráficas de las variaciones continuas, usándose para ello el valor de la absorbancia obtenido experimentalmente y que corresponde al máximo de la función representa-da, así como el teórico que resultaría si el complejo no es tuviese nada disociado (punto de corte de las tangentes a ambas ramas de la función).

A partir de estos valores se calculó el grado de disociación del complejo y mediante este, la concentración de todas las especies existentes en el equilibrio y como consecuencia la constante aparente del complejo.

Finalmente se calculó el valor de la constante mediante el método propuesto por Budesinsky, para ello se preparon dos muestras de una concentración de  $C_M = C_L = 10^{-5}$  M y de  $C_M = C_L = 2 \cdot 10^{-5}$  M, el estudio se repitió para tres pH distintos, todos dentro del intervalo de pH considerado como óptimo, con el fin de obtener un mayor número de valores.

A partir del valor de la proporcionalidad existente

centraciones anteriormente mencionadas, se deduce el valor de la constante aparente mediante el uso de una tabla propuesta por el autor.

Se trabajó en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$   $\text{pH} = 7,50-7,90-8,30$ , midiéndose las muestras, según propone el autor, frente a un blanco de reactivo que contuviera la misma concentración total de Rojo de Eriocromo B, empleada en la preparación de cada una de las muestras.

Los resultados que se obtuvieron de los  $\text{pK}$  así calculados fueron sensiblemente más bajos que los obtenidos por los otros procedimientos ( $\text{pK} 5,8$ ), esta disminución en el valor del  $\text{pK}$ , viene asociada a un valor más alto de la relación  $E_2/E_1$  del que tendría que obtenerse para que el valor del  $\text{pH}$  resultara concordante con el obtenido mediante los demás métodos.

Este hecho se pensó que se podía deber a que el valor obtenido para  $E_2$  fuese más alto de lo esperado, ya que este valor ( $E_2$ ) resulta de restar a la absorbancia del complejo, ( $C_M = C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) la del reactivo total y este último valor no es directamente proporcional con el obtenido en el caso de  $E_1$  (debería ser el doble del valor que hay que restar para obtener  $E_1$ ), ya que como se ha comentado anteriormente existe una falta de linealidad en la representación de la Ley de Beer del reactivo, entrando el primer valor en la recta de menor pendiente y el segundo en la de mayor, con lo cual el numerador de la razón  $E_2/E_1$  aumenta respecto al que debería obtenerse y por lo tanto también dicha relación. Por este motivo se calculó la proporcionalidad existente, a partir del cociente de las absorbancias de ambos complejos (sin restar la absorbancia del reactivo) obteniéndose valores del orden de 1,99, que indicaría la presencia de un complejo prácticamente no disociado, por lo que no se puede calcular el valor del  $\text{pK}$  por este procedimiento.

<u>METODO</u>	<u>CONDICIONES</u>	<u>CONCENTRACION</u>	<u>pH</u>	<u>pK</u>
Relación molar	$C_H/C_L$	$C_H = \text{Variable}$ $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,20	7,4
Relación molar	$C_L/C_H$	$C_L = \text{Variable}$ $C_H = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,20	7,4
Variaciones Continuas Isomolares	$C_H + C_L = \text{cte.}$	$C_H + C_L = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,20	7,2
Variaciones Continuas Isomolares	$C_H + C_L = \text{cte.}$	$C_H + C_L = 2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,20	7,4
Absorciones <sup>a</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	7,50	5,8 <sup>c</sup>
Absorciones <sup>a</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	7,90	5,6 <sup>c</sup>
Absorciones <sup>a</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,30	5,8 <sup>c</sup>
Absorciones <sup>b</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	7,5	7,1
Absorciones <sup>b</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	7,90	7,3
Absorciones <sup>b</sup> Proporcionales	$C_H = C_L$	$C_H = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_H = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	8,30	7,3

$$pK \pm 3 \sigma = 7,3 \pm 0,3$$

a) Resultados obtenidos al realizar el método, según propone su autor, filtrando frente a blanco total.

b) Resultados obtenidos, sin restar al reactivo total.

c) Los valores 5,8 y 5,6 han sido rechazados.

modificación mencionada en el párrafo anterior, pero ahora teniendo en cuenta la pureza del reactivo, ya que como no es del 100 % , siempre estamos trabajando en exceso de metal y al ser el complejo muy poco disociado, este exceso debe ser suficiente para desplazar el equilibrio de forma cuantitativa; al hacer los cálculos en este caso se obtuvieron valores del  $pK$  completamente concordantes con los obtenidos mediante los otros métodos.

En la Tabla XX se puede ver los resultados obtenidos en cada uno de los procedimientos así como la concordancia existente entre los mismos.

#### 8.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Ga(III)- ROJO DE ERIOCROMO B.

WIEBUSH (148) había observado la presencia de un complejo entre el Ga(III) y el Rojo de Eriocromo B en medio acético que exhibía fluorescencia, posteriormente LADENBAUER (62 y 63) y NISHIKAWA (64) estudiaron esta emisión de fluorescencia, llegando a determinar este último hasta 0,02 ppm de Ga(III).

NISHIKAWA(64) expone en su trabajo, que el complejo en medio ácido ( $pH = 3,5$ ) tiene una relación estequiométrica metal-ligando, 1:2. Nosotros habíamos igualmente observado en los ensayos de fluorescencia que el Ga(III) origina un complejo fluorescente con el Rojo de Eriocromo B, pero la emisión de fluorescencia producida por este complejo en disolución es particularmente intensa en un medio  $AcH-AcNa$   $pH = 3-4$  (Tabla XVII); mientras que en Urotropina- $ClO_4H$  la emisión es muy débil; este hecho coincidía con la observación de un cambio de color en el complejo formado, siendo rosa-anaranjado en medio ácido y rosa fuerte en medio neutro o alcalino.



dos complejos diferentes, según el medio y pH en donde se originara el mismo.

Con el fin de comprobar esta posibilidad se hizo un registro de este sistema a ambos pH, barriendo la zona comprendida entre 350-700 nm., observándose que el complejo formado a pH básico presenta un máximo de absorción para una longitud de onda igual a  $\lambda = 504$  nm. y una zona en la que la variación de absorbancia es pequeña alrededor de 530 nm., por lo que se hace posible realizar el estudio a dicha longitud de onda.

El espectro del sistema registrado a pH ácido presenta una ligera variación en los máximos con respecto al registrado a pH alcalino, el máximo aparece a  $\lambda = 495$  nm (este dato concuerda con el encontrado por NISHIKAWA) y la zona en que la absorbancia decrece lentamente alrededor de  $\lambda = 520$  nm., este espectro presenta un efecto hipercrómico con respecto al de pH alcalino, bastante acusado.

El reactivo a ambos pH tiene un máximo de absorción a  $\lambda = 470$  nm., pero aparece un efecto hipercrómico cuando el reactivo se encuentra en un medio alcalino.

Los espectros del complejo a ambos pH, se registraron frente a blancos espectrofotométricos de agua destilada para una concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M, siendo  $C_M = 5 C_L$ . La comparación de ambos espectros se puede ver en la Fig. 60 (Curva I-III- reactivo; Curva II-IV- sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B)

#### 8-1.- Estudio de la influencia del pH sobre el sistema complejo (medio acuoso).

Con objeto de controlar la zona de pH óptima para la formación del complejo, se hizo un estudio en diversos medios tamponantes, cubriendo la zona de pH comprendida entre 0,5-10,5.

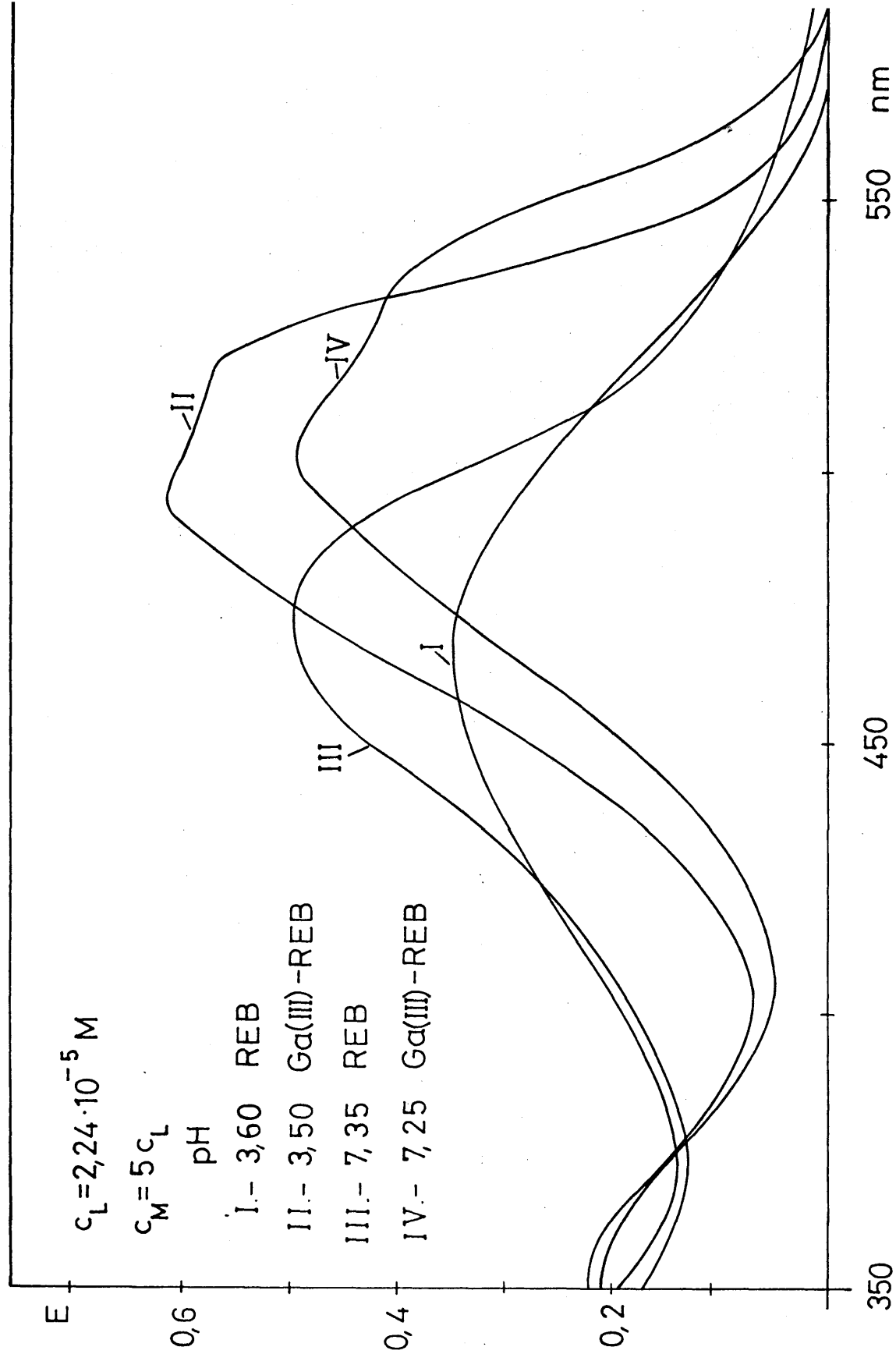


Fig 60

El estudio se realizó en exceso de catión frente a un blanco espectrofotométrico de agua, siendo la concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} M$ , los espectros se registraron ba rriendo la zona comprendida entre 350 y 700 nm.

reactivo, se producen precipitados abundantes del mismo a partir de un pH aproximado de 5,5 hacia pH decrecientes. Estos medios fueron  $Cl_3AcH/Cl_3AcNa$ , pH = 0,5-2,0,  $ClAcH/ClANa$ , pH = 2,0-4, biftalato-ftalato, pH = 4,5-6,5, Urotropina- $-ClO_4H$ , pH = 5,5-8,5 y  $ClNH_4/NH_4OH$ , pH = 8,0-10,5.

El estudio se realizó en exceso de catión frente a un blanco espectrofotométrico de agua, siendo la concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} M$ , los espectros se registraron ba rriendo la zona comprendida entre 350 y 700 nm.

Todo el trabajo se ha efectuado utilizando agua destilada que posteriormente se ha pasado por una columna de in tercambio iónico.

Los espectros más representativos de este estudio se encuentran en la Fig. 61.

De los resultados obtenidos se puede deducir que el sis tema presenta dos zonas en las que la absorbancia se mantiene constante, la primera se encuentra en la zona de pH comprendida entre 3,0-4,0 y corresponde a la forma rosa-anaran jada del sistema, la segunda aparece en la zona de pH comprendida entre 6,70-7,75 y presenta una menor absorbancia que la anterior, esta zona corresponde a la forma rosa fuerte del sistema. La representación gráfica de lo expuesto en el párra fo anterior se encuentra en la Fig. 62.

El reactivo presenta un máximo de absorción a  $\lambda = 470$  nm., siendo la absorbancia constante desde un pH 6,90-a 10,5 (especie  $LH^+$ ), aunque cuanto más alcalino es el pH menas es table resulta el reactivo, a partir de un pH = 6,90 y hacia pH más ácidos aparece un efecto hipocrómico en la absorbancia, volviendo de nuevo a mantenerse constante, siempre que se evite en todo momento concentraciones altas en aniones que formarían sales insolubles con el reactivo, desde un pH 5,0 hasta 1,0 como mínima investigado. (especie  $LH_2^+$ ).

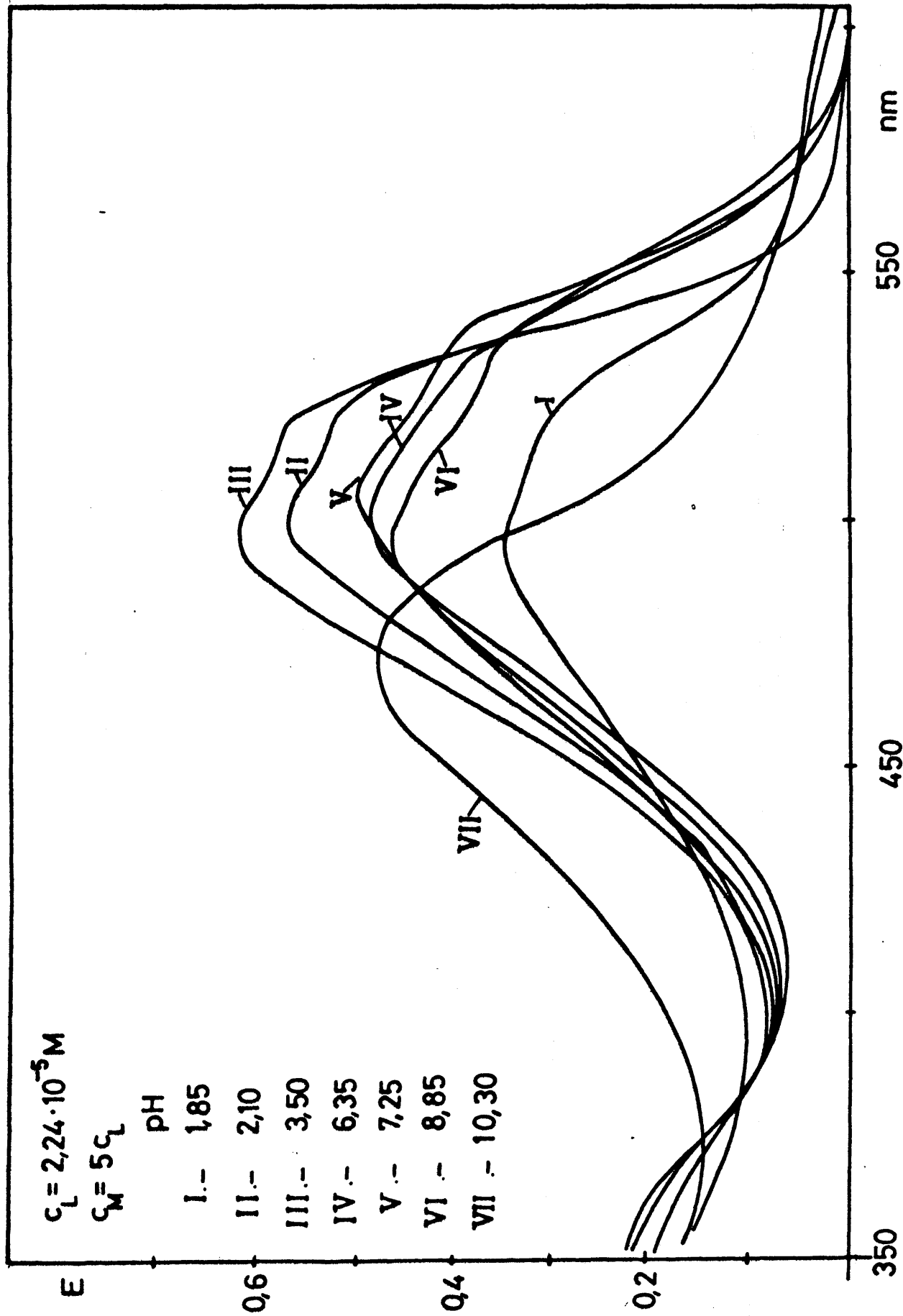


Fig 61

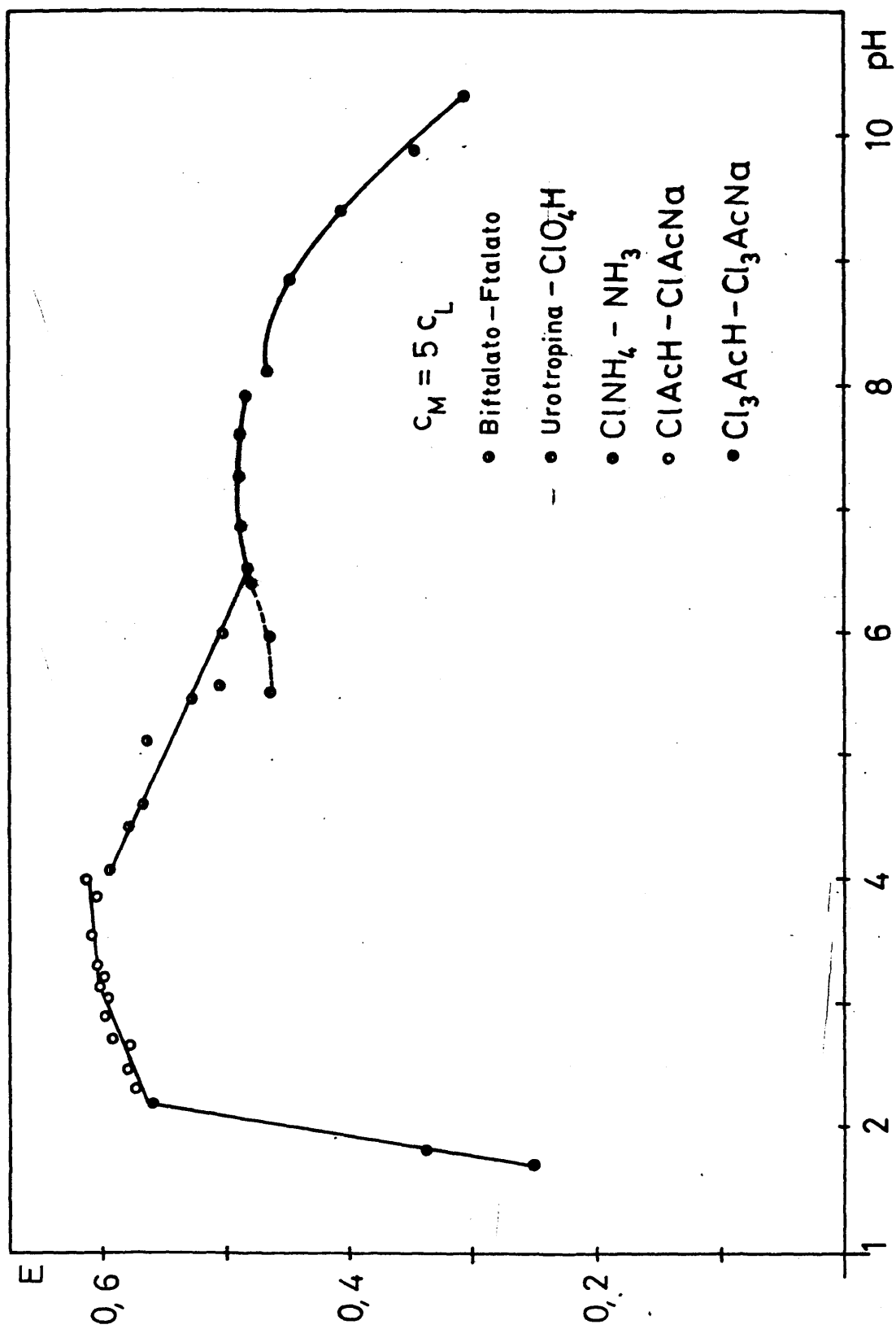


Fig 62

la cinética de formación del complejo se hace más lenta.

Todo este estudio viene a confirmar la existencia de dos complejos distintos, presentando unas mejores características espectrofotométricas el formado a pH ácido; por este motivo primeramente se procedió a estudiar este complejo con el fin de confirmar por una parte el dato dada por NISHIKAWA y por otra parte calcular la constante condicional de disociación del mismo (dato que no viene en la bibliografía).

#### 8.2.- Estudio de la influencia de diversos aniones sobre el reactivo a valores de pH ácidos.

El comienzo del estudio del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B en ClAcH/ClAcNa pH = 3,0 se inició con la investigación de la influencia de la fuerza iónica sobre el mismo.

La fuerza iónica se fijaba añadiendo cantidades conocidas de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  4 M. Ahora bien, cuando la concentración era  $\approx 0,04$  M se observaba la aparición de una turbidez, tanto mayor cuanto más alta era la concentración en sal. Esta turbidez se producía al añadir el  $\text{ClO}_4\text{Na}$  sobre la disolución compuesta por el medio tamponante y el reactivo, antes de haber adicionado el catión; por lo tanto este efecto no se debía a una influencia negativa de la fuerza iónica sobre el complejo, sino que actuaba directamente sobre el reactivo.

Se había observado un efecto semejante durante el estudio del pH óptimo, cuando se trabajó con el tampón  $\text{Cl}_3\text{AcH}/\text{Cl}_3\text{AcNa}$  pH = 0,5-2,0, pero se pensó que era debido a una influencia del pH tan ácido sobre el reactivo y no del medio en sí.

Con objeto de estudiar a partir de qué concentración de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  se observaba este hecho, se preparó una serie para una concentración de reactivo de  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M en ClAcH/ClAcNa pH = 3,0 de fuerza iónica baja de modo que no

variando la concentración en sal. El margen de concentración en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  con el que se trabajó fue desde 0,01 a 1 M.

Los resultados que se obtuvieron demostraron que a partir de una concentración en  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0,04 M se producía una precipitación del reactivo, tanto más perceptible cuanto mayor era la concentración en  $\text{ClO}_4\text{Na}$ .

Posteriormente se comprobó que el hecho observado en  $\text{Cl}_3\text{AcH}/\text{Cl}_3\text{AcNa}$  (mencionado en este mismo apartado), dejaba de producirse si se diluía convenientemente el tampón. Por lo tanto el fenómeno de precipitación no se debía al pH sumamente ácido del medio, sino a la influencia de la concentración presente de sal.

Este mismo hecho se observó que tenía lugar con los siguientes aniones investigados: biftalato,  $\text{ClAc}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  y  $\text{Cl}^-$ . todos ellos en forma de sal  $\text{Na}^+$  ó  $\text{K}^+$

Con el tampón  $\text{AcH}/\text{AcNa}$  ya se había observado en el estudio cualitativo previo que el reactivo precipitaba en este medio, ahora se comprobó que esta se debía a la existencia de una concentración elevada en acetato, ya que si se disminuía esta o bien el medio era ácido acético únicamente no se producía precipitación.

Estos fenómenos de precipitación se producen hasta un pH aproximado de 5,5 a partir del cual y hacia la zona alcalina ya no se originan, este hecho coincide con el cambio observado en el valor de la absorbancia de su espectro de absorción y con la pérdida de estabilidad con el tiempo, ya que a partir de dicho pH y hacia más altos el reactivo es menos estable y termina decolorándose al cabo de 48 o 72 horas, según ya se mencionó en las consideraciones sobre el mismo.

A partir del estudio de las propiedades ácido-base del reactivo, se había comprobado que en esta zona de pH ( $\text{pH}=1-5$ ) la especie existente es la  $\text{LH}_2^-$ , (considerando el reactivo en forma molecular como  $\text{LH}_3$ ), por lo tanto es esta especie la

siendo igualmente esta especie la que interviene en la formación del complejo que se origina a esta acidez. Siendo la especie  $LH^=$  la que existe en el medio cuando el pH es neutro o alcalino y por lo tanto la que interviene en la formación del sistema que se origina en la zona de pH básica.

### 8.3.- Estudio de la influencia de diversos disolventes sobre el sistema complejo a valores de pH ácido.

Conocida la dificultad que se tenía de trabajar a pH menores de 5,0 debido a la precipitación del reactivo por formación de sales insolubles con diversos aniones presentes; se intentó obviar este problema trabajando en un medio hidro-orgánico. Para ello se probó el efecto originado por la adición de diversos disolventes en distintas proporciones a la disolución compuesta por el reactivo, el medio tamponante y un anión en elevada concentración.

Los ensayos de solubilidad que se relatan a continuación se realizaron, en  $ClAcH/ClAcNa$  pH = 3,0 (zona elegida como óptima) manteniendo una concentración en  $ClO_4Na$  constante e igual a 0,6 M.

En primer lugar se adicionó a la disolución alcohol etílico, ya que este disolvente es con el que se prepara la disolución del reactivo; su adición solucionó en parte el problema de precipitación, ya que no se producía esta, para una concentración de ligando de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M en una disolución hidroalcohólica al 30 % pero si la concentración de reactivo se aumentaba 5 veces se observaba nuevamente precipitación.

A continuación se probó a utilizar como disolvente orgánico la acetona; esta solucionó mucho mejor el problema, ya que no se producía precipitación alguna, trabajando con una concentración de reactivo de  $5 \times 2,24 \cdot 10^{-5}$  M en una



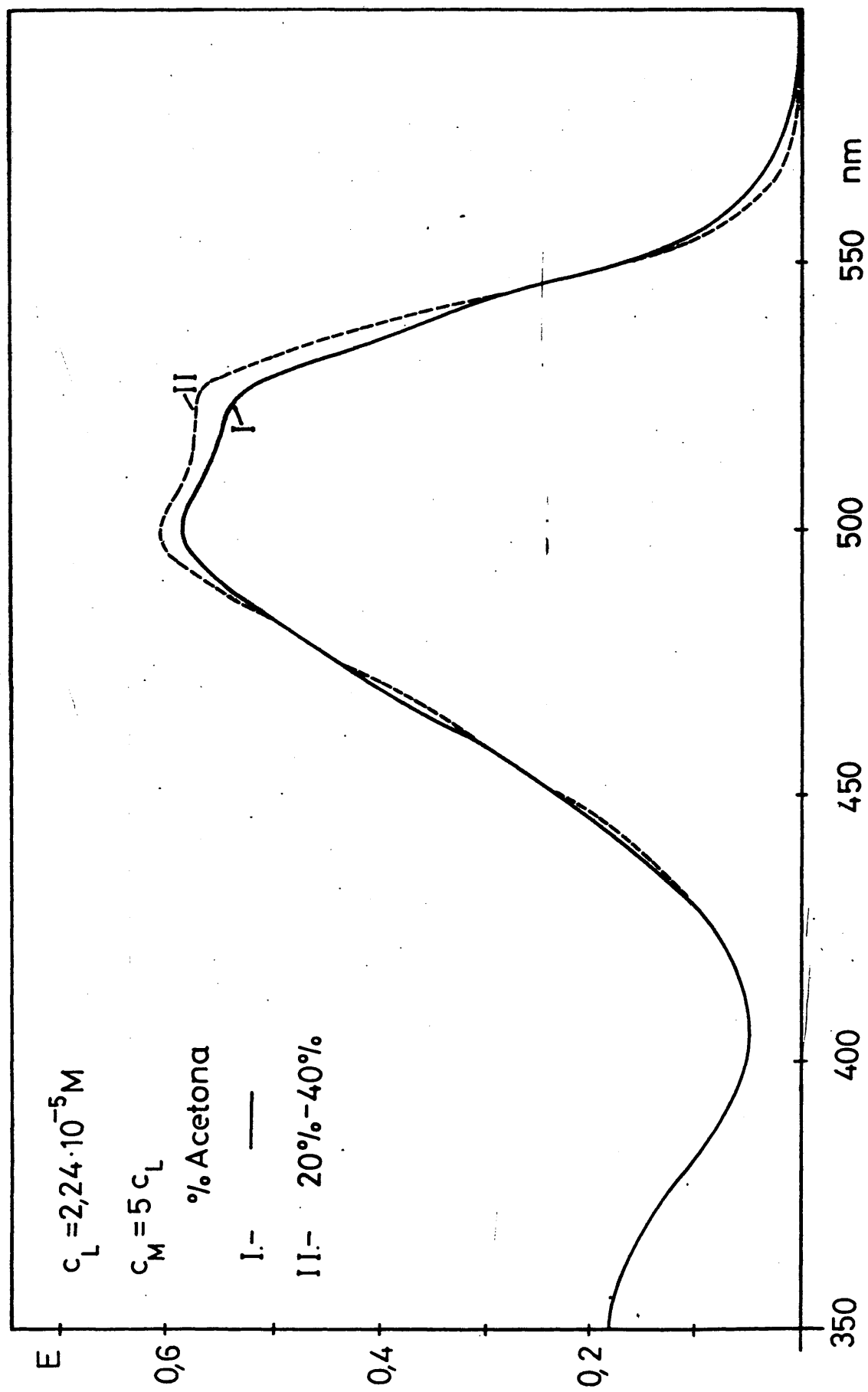


Fig 63

Posteriormente a estos ensayos no se investigó ningún otro disolvente orgánico ya que únicamente nos habíamos propuesto evitar la formación de sales insolubles y no un estudio exhaustivo del reactivo con los distintos disolventes; habiéndose solucionado nuestro objetivo mediante la adición de acetona.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos podemos concluir diciendo que la solubilidad es bastante buena en acetona, siendo mayor que en etanol, adoptándose por lo tanto para todo el trabajo posterior dicho disolvente.

Aún cuando la solubilidad del reactivo en medios de alta concentración en aniones, fuese bastante buena en acetona, faltaba comprobar el efecto de esta sobre el sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B. Para ello se hizo reaccionar el galio con el reactivo en tres medios distintos: acuoso, acetona al 30 % y etanol al 30 %. En todos los casos las reacciones se efectuaron en ClAcH/ClAcNa pH = 3,0, para una concentración de reactivo de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M y en un exceso de catión de 5.

Al registrar los espectros de absorción de los tres sistemas se obtuvo que mientras los espectros en acetona y etanol eran semejantes, el obtenido en medio acuoso tenía una absorbancia ligeramente inferior (aproximadamente en un 4 %) presentando una zona de meseta alrededor de  $\lambda = 520\text{nm}$ . mucho menos acusada que en los otros medios. Fig. 63.

A continuación y con objeto de investigar cual era la influencia de la cantidad de disolvente presente, una vez evitada la formación de precipitado, sobre la forma de los espectros de absorción del reactivo y del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B, se hizo una serie para  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M en ClAcH/ClAcNa pH = 3,0 y un exceso de metal de cinco, variando el % en acetona desde un 10 a un 40 %.

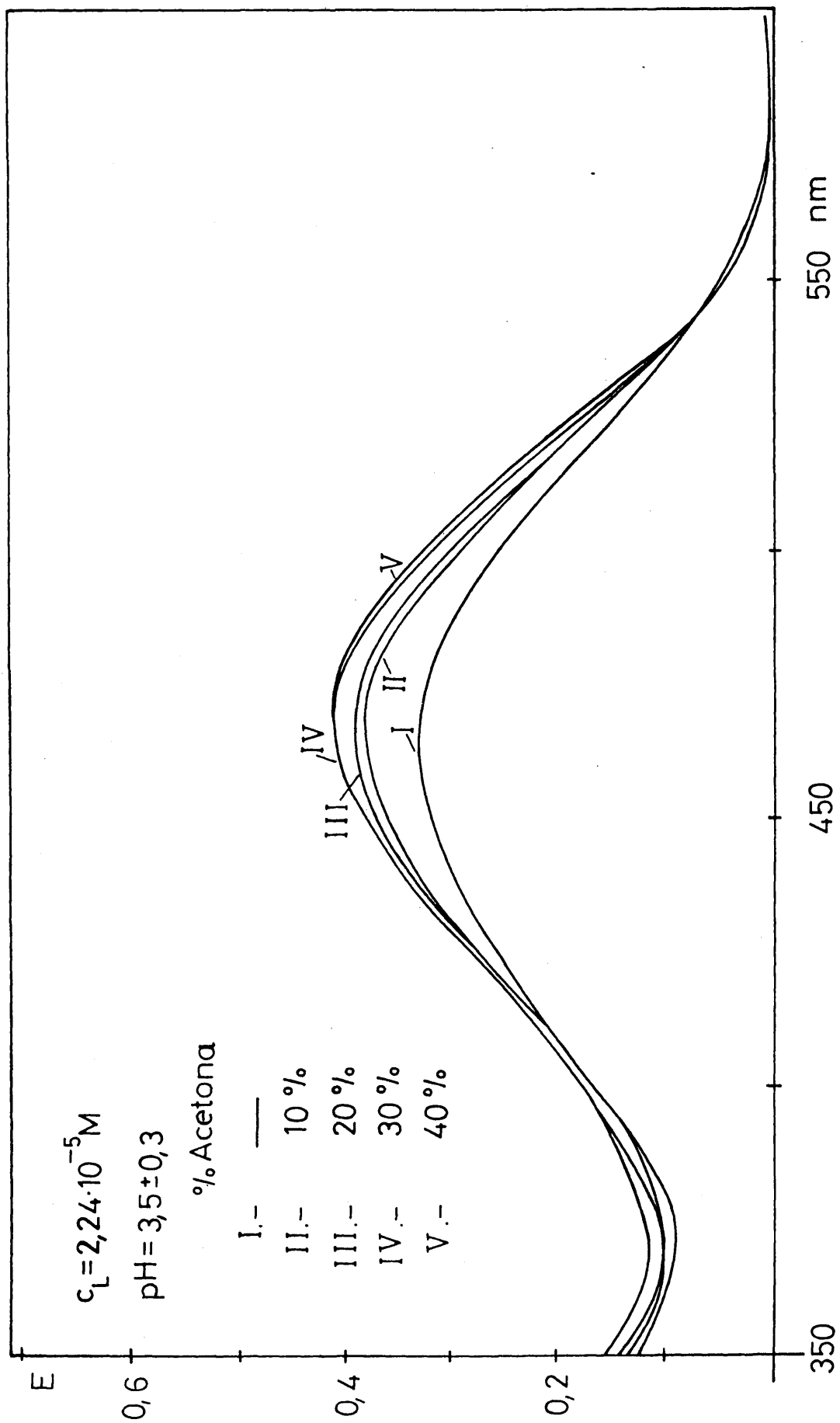


Fig 64

tados obtenidos; a la vista de ellos podemos decir que el hábito de la curva del reactivo es siempre el mismo, pero a medida que vamos subiendo la proporción de acetona la absorbancia va aumentando, siendo este aumento hasta de un 13 % cuando el incremento en la proporción de acetona es de 0 % a un 10 %; entre un 10 y un 30 % el aumento del valor de la absorbancia es menor; siendo este de un 7 %, para cantidades de acetona entre un 30 a un 40 % como máxima proporción estudiada, la absorbancia se mantiene constante; en cuanto al espectro del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B se puede decir que presenta un aumento de la absorbancia de un 4-5 % para un incremento en la proporción de acetona del 0-20 %, mientras que se mantiene constante desde un 20 a un 40 %, máxima proporción estudiada.

Como resumen final de todos ensayos se puede concluir diciendo que se eligió como disolvente la acetona en una proporción del 30 % ya que con ello se aseguraba evitar la precipitación y por otro se trabajaba asegurando la reproduci-bilidad de las medidas obtenidas.

El hecho obligado de introducir acetona tenía la desventaja de que al subir notablemente la absorbancia del reactivo, mientras que la del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B se mantenía casi constante, se pierde sensibilidad si se trabaja en la zona de máxima absorbancia del complejo pero en cambio se el estudio se hace a la longitud de onda en donde el incremento de la absorbancia entre complejo y el reactivo es máximo ( $\lambda = 525 - 530 \text{ nm.}$ ), la sensibilidad es semejante o ligeramente superior a la obtenida en medio acuoso, ya que esta longitud de onda se ha desplazado hacia la zona de menor energía puesto que el máximo incremento en medio acuoso tiene lugar a una longitud de onda de 520 nm.

### acetona-agua.

En el apartado 8.1. ya habíamos visto cómo influía la variación de pH sobre este sistema, pero al hacerse necesaria la adición de acetona al medio en donde tenía lugar la reacción entre el Ga(III) y el Rojo de Eriocromo B se pensó en repetir este estudio con el fin de investigar si su presencia introducía alguna modificación en el mismo.

El trabajo se realizó para una concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M y una relación metal/ligando igual a cinco; el margen de pH que se cubrió fue desde 0,90 a 6,35, no subiendo hasta pH más alcalinos, ya que al no ser necesario adicionar acetona en dicha zona por no precipitar el reactivo, el estudio sería el mismo que el del apartado 8.1, habiendo asegurado por otro lado cubrir la zona óptima de formación de complejo que en medio acuoso resultó ser desde un pH 3,0 a 4,0.

Los medios utilizados fueron  $Cl_3AcH/Cl_3AcNa$  pH=0,70-2,0,  $ClAcH/ClAcNa$  pH = 2,0-4,0 y Biftalato/ftalato pH=4,0-6,0.

Es de destacar que estos fueron los márgenes teóricos de pH que se investigaron, pero cuando se comprobaron los pH finales, estos habían subido considerablemente debido a la presencia de acetona en el medio de reacción, por ello se hizo necesario comprobar en todos los casos el pH final de la disolución mediante un pHmetro. En todo caso, estos valores de pH son aparentes, debido a la naturaleza acuoso-orgánica del medio.

Los espectros más representativos de este estudio se encuentran representados en la Fig. 65. La representación de la absorbancia frente al pH (Fig. 66) demuestra que el resultado obtenido es completamente semejante al que se obtuvo en las mismas condiciones en medio acuoso, pero se pue

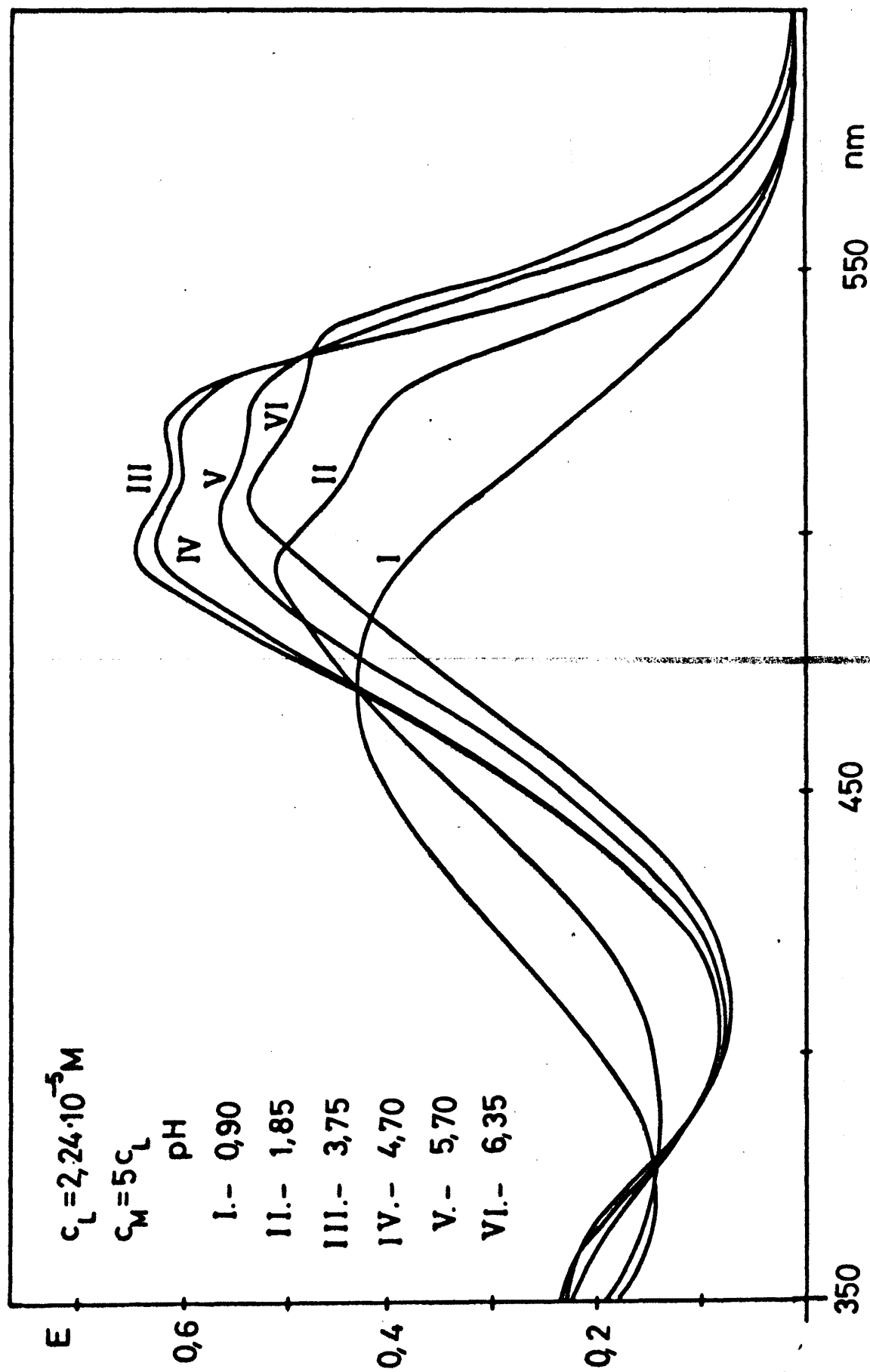


Fig 65

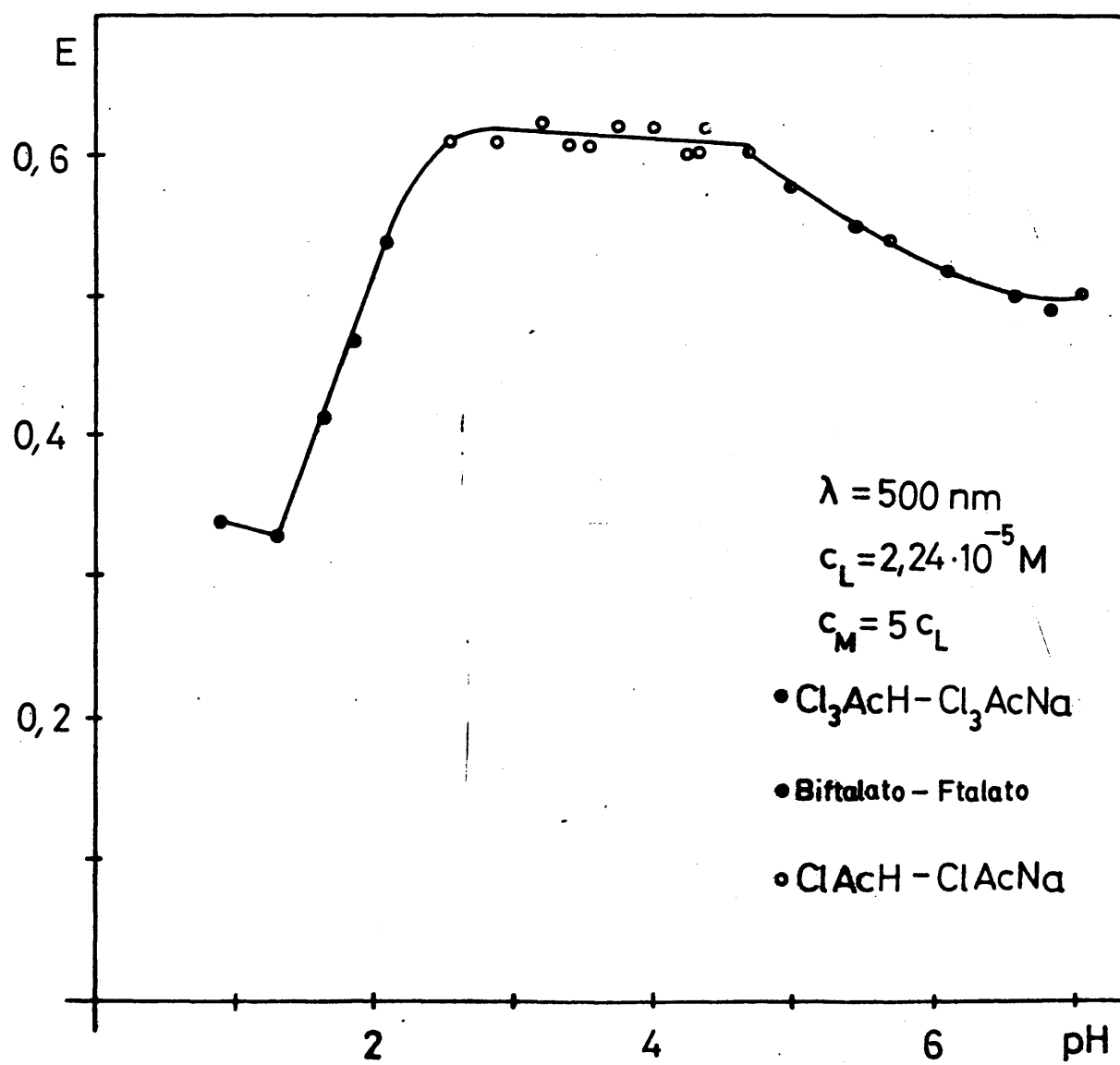


Fig 66

constante son mucho más amplias por lo que se asegura mejor el trabajo en ella. Así el complejo rosa-anaranjado formado a pH ácido presenta una absorbancia constante en un intervalo comprendido entre 2,5 y 4,7, la forma rosa fuerte del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B que aparece a pH alcalinos se puede decir que se empieza a formar a partir de un pH = 6,35 no pudiéndose establecer cual es la zona de pH en que su absorbancia se mantiene constante ya que como se ha mencionado anteriormente no se estudiaron pH más alcalinos, por no ser necesaria la adición de acetona en ellos al no precipitar el reactivo y, por otro lado comprobar que en presencia de acetona también se produce una mayor absorbancia a pH ácido.

El reactivo no varía su absorbancia en un margen de pH muy amplio, desde 0,95 a 5,50 a partir del cual comienza a subir.

A la vista de todos estos datos se llega a la misma conclusión que se obtuvo en el estudio en medio acuoso, considerando la zona ácida como la óptima para llevar a cabo el estudio completo del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B. El pH que se eligió como óptimo para el trabajo posterior fué el de 3,6-3,8 como puntos intermedios en la recta de absorbancia constante, lo cual suponía trabajar en ClAcH/ClANa a un pH teórico de 3,0-3,1.

A continuación y con objeto de obtener la estequiometría del complejo se aplicó el método diferencial o del filtrado, consistente en formar el complejo en exceso de ligando y medir la absorbancia en el espectrofotómetro filtrando frente a distintos blancos del reactivo supuestas diferentes estequiometrías; el estudio se hizo al pH elegido como óptimo. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Fig. 67; a la vista de ellos se puede decir que ninguna de las estequiometrías probadas, ML (curva IV),  $ML_2$  (curva II),  $M_2L_3$  (curva III) y  $M_3L_2$  (curva V) coincide con el espectro registrado en exceso de catión (curva I).



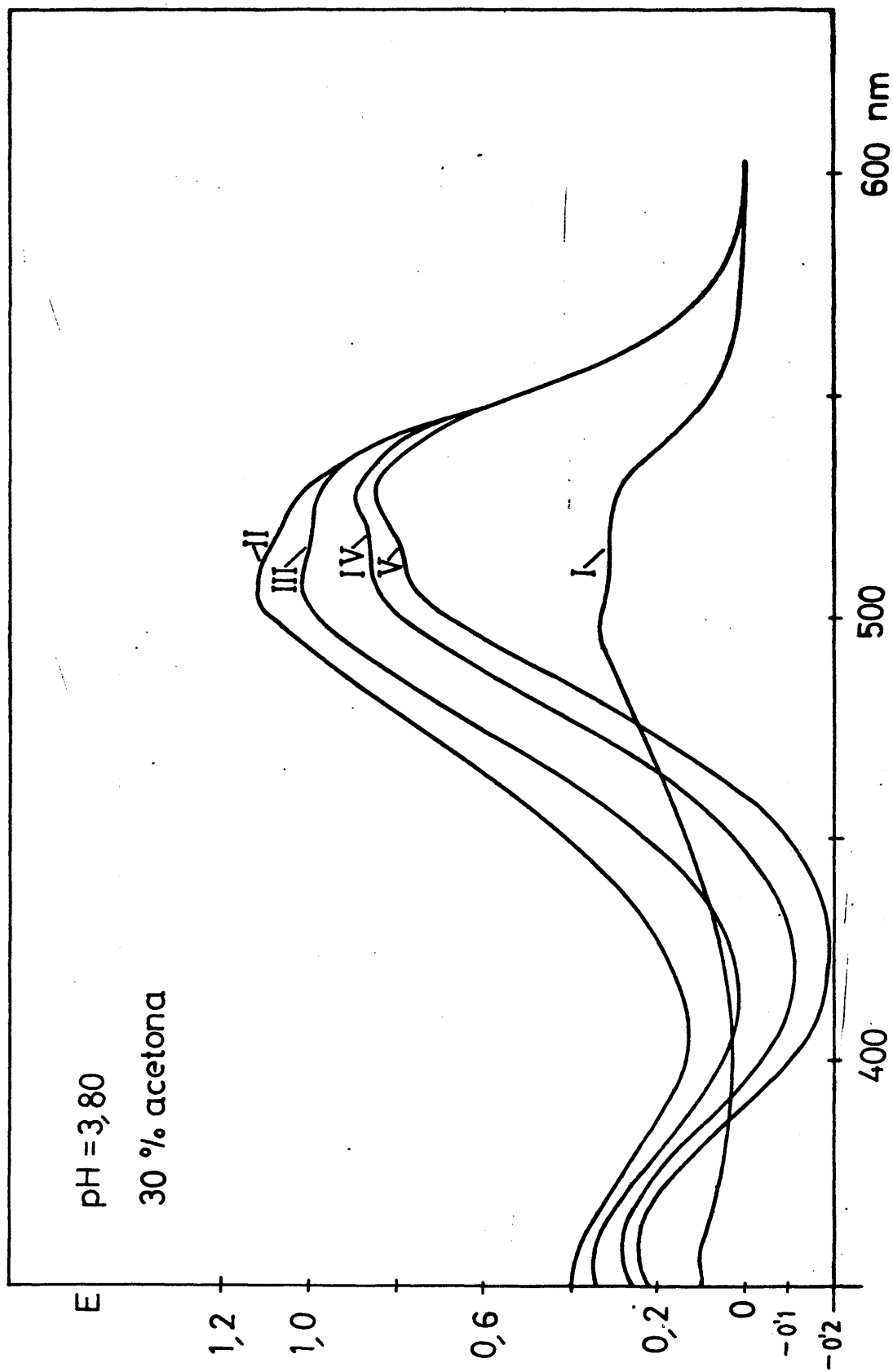


Fig 67

El espectro más semejante sería el originado al  $\text{ML}_2$  pero el máximo de absorción se encuentra ligeramente desplazado con respecto al obtenido en exceso de catión y los coeficientes de extinción molar calculados para cada caso son muy diferentes.

Según estos resultados parece ser que el complejo formado en exceso de catión no es el mismo que se forma en exceso de ligando, por ello hubo que volver a repetir el estudio de la influencia del pH sobre el sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B pero ahora formado en exceso de ligando. Con objeto de que no se produjeran precipitaciones en la zona de pH ácida todo el estudio se llevó a cabo en medio acetona al 30 % en agua.

Las reacciones se efectuaron cubriendo la zona de pH comprendida entre 2,5 y 9,7 utilizando los siguientes medios tamponantes:  $\text{ClAcH}/\text{ClAcNa}$ , biftalato/ftalato, Urotropina/ $\text{ClO}_4\text{H}$  y  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_3$ . En todos los casos la concentración de metal con la que se trabajó fue de  $1,16 \cdot 10^{-5}$  M y la relación ligando/metal = 10.

Los espectros se registraron a un  $\Delta t = 3$  horas frente a un blanco espectrofotométrico formado por el reactivo total, barriendo la zona comprendida entre 350 y 700nm.

Los espectros más representativos obtenidos se encuentran en la Fig. 68; en ella podemos ver que a partir de un pH 3,5 hasta 9,7, el máximo incremento de absorbancia entre el reactivo y el complejo se encuentra a  $\lambda = 540\text{nm}$  mientras que en el estudio en exceso de metal, esta longitud de onda se encuentra a 525 nm para el mismo pH, estando a 540 nm. a un pH neutro o alcalino (Fig. 69) es decir cuando ya se había originado la forma del sistema de color rosa fuerte.

En vista de estos resultados podemos pensar que en exceso de ligando la forma del complejo que se origina a lo

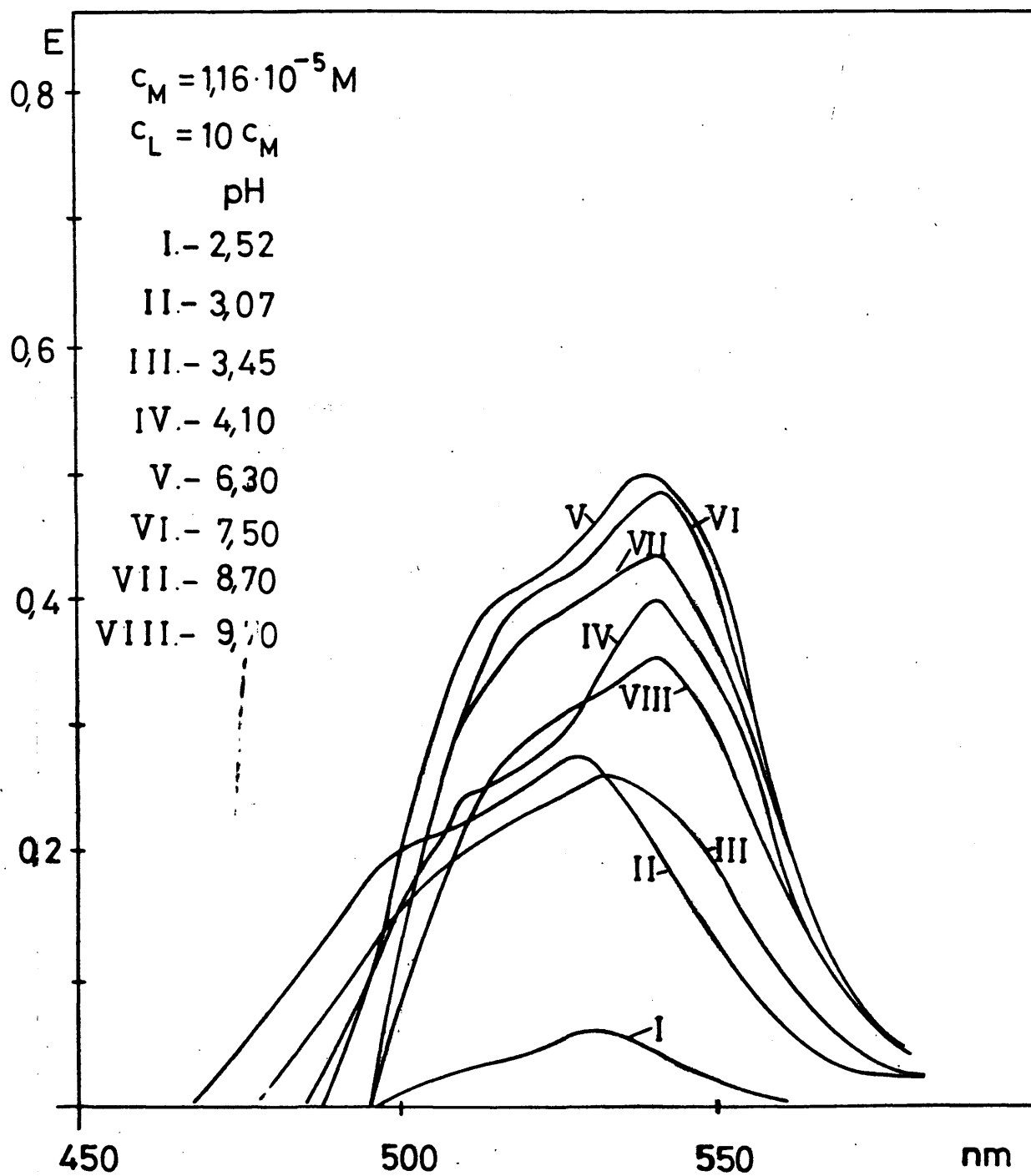


Fig 68

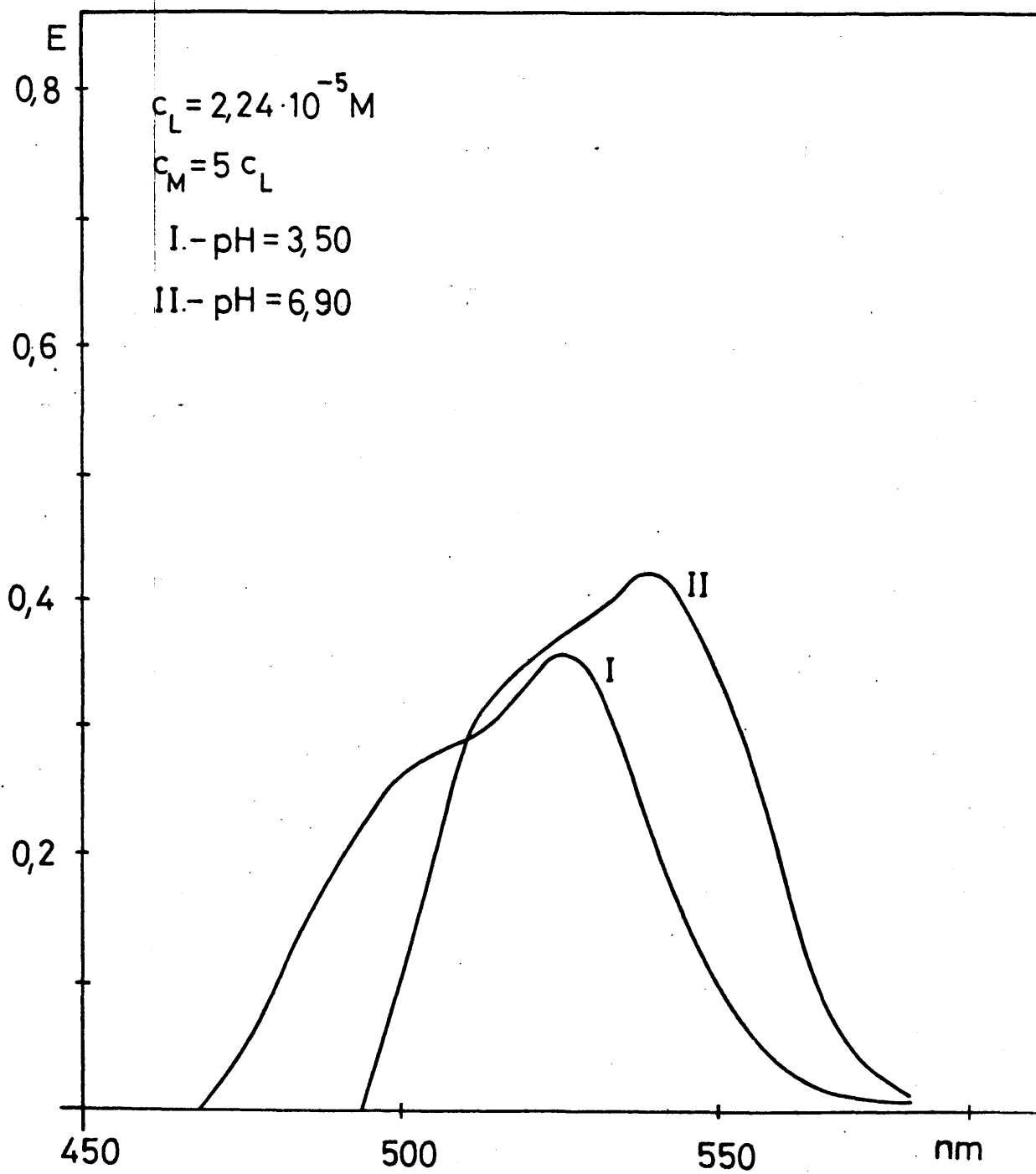


Fig 69

coincide a su vez con la forma que aparece en exceso de catión a pH alcalinos.

La representación de la absorbancia frente al pH se encuentra en la Fig. 70; en ella podemos ver que a partir de un pH 5,0 hasta un pH 8,0 la absorbancia se mantiene constante aún cuando en algunas ocasiones hay claros signos de irreproducibilidad.

Un hecho observado es que en Urotropina/ $\text{ClO}_4\text{H}$  los valores obtenidos de absorbancia parecen ser más bajos que los obtenidos a los mismos pH en medio biftalato/ftalato.

En resumen podemos concluir exponiendo que aún cuando en exceso de catión se forma a pH ácido un complejo que exhibe una mayor absorbancia que a pH alcalino y presenta un desplazamiento del máximo de absorción con respecto a este, la formación de este complejo se ve dificultada si se trabaja en exceso de ligando, siendo entonces la especie predominante la originada a pH alcalinos; por ello no se llevó a cabo el estudio del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B a pH ácido.

#### 8.5. Estudio del sistema complejo a pH alcalino.

Ya que la forma del espectro de absorción del sistema Ga-Rojo de Eriocromo B, en un pH próximo a la neutralidad o ligeramente alcalino, es la misma, tanto si se registra en exceso de catión como en exceso de ligando, se procedió a llevar a cabo el estudio completo de dicho sistema en esta zona de pH.

Como al pH en que se iba a trabajar no se producía el inconveniente de precipitación del reactivo, el estudio de la estequiometría del complejo se realizó en medio acuoso.

El pH elegido como óptimo para llevar a cabo este trabajo fue el de  $7,3 \pm 0,1$ , en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  ( ver fig. 62)

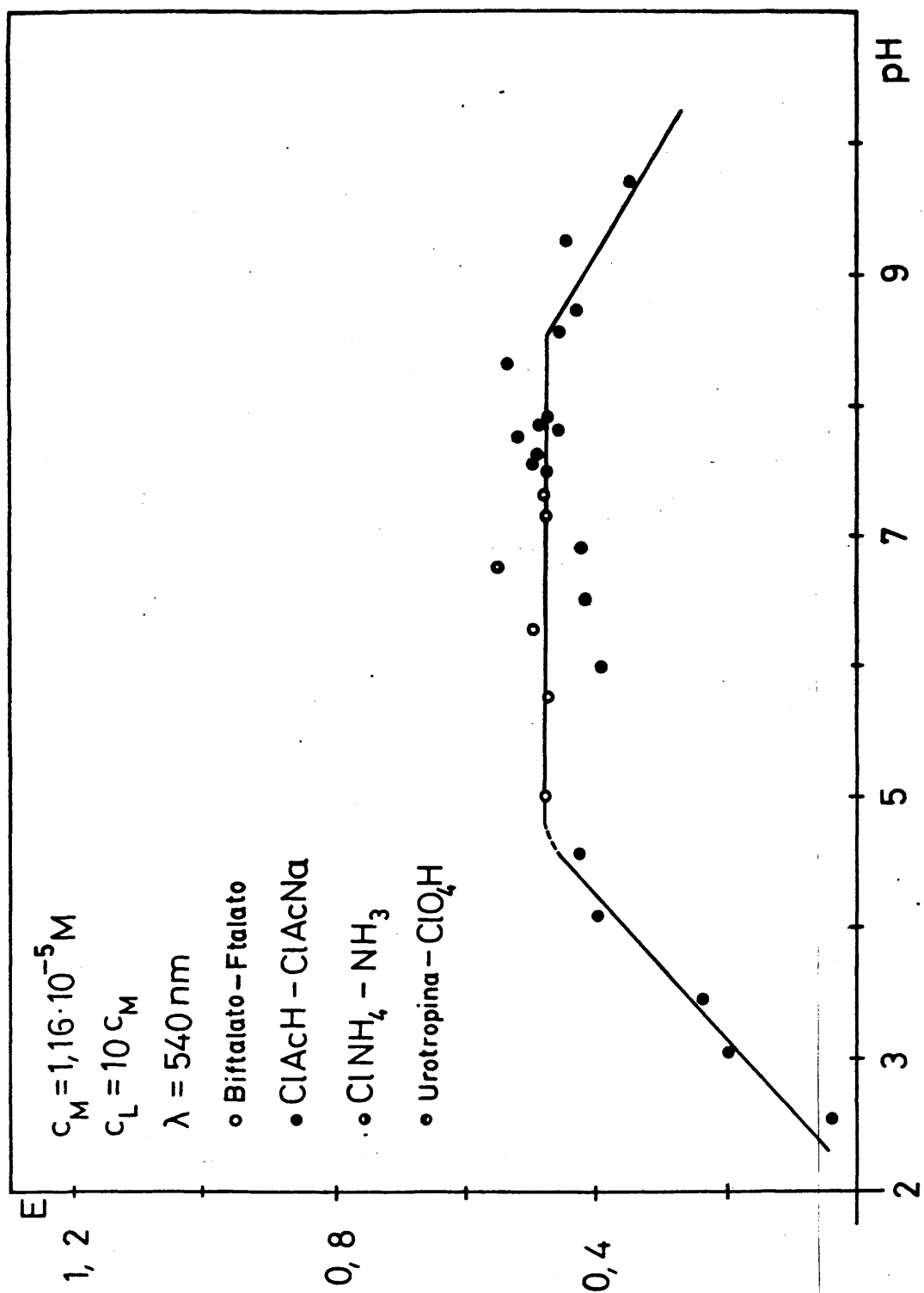


Fig 70

tría del complejo se valoró la solución de  $\text{Ga}^{3+}$  en  $\text{ClH}$ , preparada a partir de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , mediante una complexometría por retroceso; complejándose el galio presente con AEDT en exceso a  $\text{pH} = 5,5$  en medio  $\text{AcH}/\text{AcNa}$  y valorándose posteriormente este exceso con solución patrón de  $\text{Zn}$ , utilizándose como indicador Naranja de Xilenol.

Una vez concluido todo el estudio del complejo se hizo una prueba introduciendo acetona en el medio de reacción; a la vista del resultado obtenido, parece ser que en este medio el complejo tiene unas mayores posibilidades de estudio ya que según se observa en la Fig. 71, el espectro en presencia de dicho disolvente exhibe una clara diferencia con el registrado en medio acuoso, sobre todo por la presencia de un segundo máximo, mucho más acusado que el obtenido en agua, a una longitud de onda de 540 nm. que aumentaría ostensiblemente la sensibilidad del método, desde el punto de vista de una posible aplicación práctica del mismo.

#### 8.5.1.- Influencia del exceso de catión

Con objeto de comprobar a partir de qué concentración de catión sobre la existente de ligando, se lograba alcanzar el equilibrio, se hizo un estudio a  $\text{pH } 7,3 \pm 0,1$  en Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$ , en el que se fué variando la concentración en galio, siendo la concentración de ligando constante e igual a  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M. Los valores que se investigaron de la relación  $C_M/C_L$  fueron los de 2; 5; 10 y 20. Para excesos de catión superiores a 10 se producen precipitados de hidrólisis debidos al galio libre. Al hacer el registro de los espectros para las restantes relaciones investigadas, se observó (Fig. 72) que la absorbancia obtenida en el máximo de absorción del complejo, se mantenía constante, lo cual hacía suponer la presencia de un complejo lo suficientemente estable como para que con un exceso de  $C_M = 2C_L$  se hubiese logrado el equilibrio.

No obstante y con el fin de asegurarse, siempre se trabajó con valores de  $C_M/C_L = 5$ .

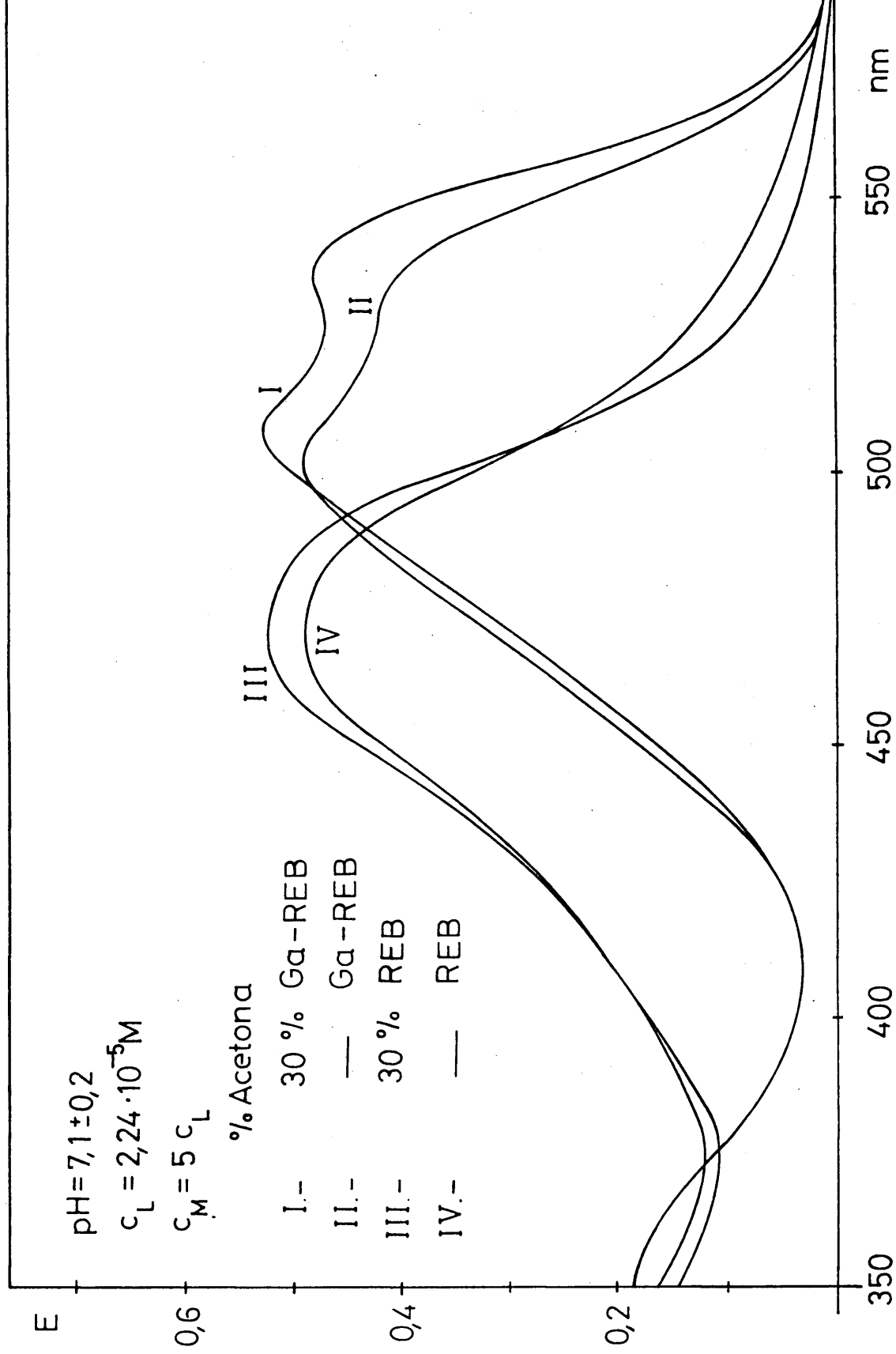


Fig 71



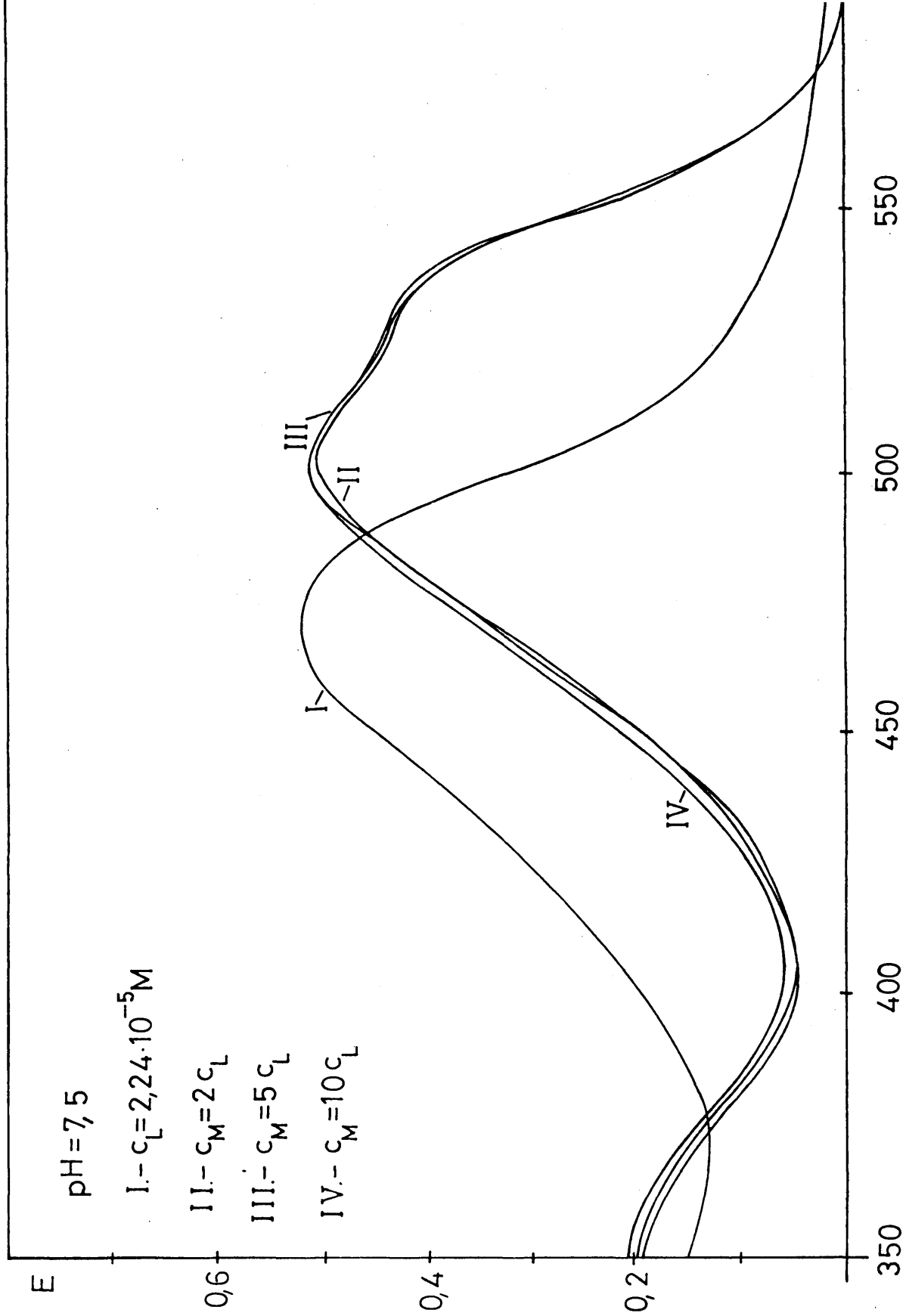


Fig 72

Este estudio se realizó preparando cuatro muestras del complejo, dos de las cuales se realizaron en exceso de catión y otras dos en exceso de ligando. Los excesos con los que se trabajó fueron de  $C_M = 2C_L$  y  $C_M = 5 C_L$ , siendo la concentración de  $C_L$  igual a  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M y de  $C_L = 2C_M$  y  $C_L = 5 C_M$  para una concentración de  $C_M = 2,20 \cdot 10^{-5}$  M.

Las medidas se realizaron a intervalos crecientes de tiempo, a dos longitudes de onda distintas,  $\lambda = 500$  y  $\lambda = 530$  nm. La primera corresponde con el máximo del complejo y la segunda es donde existe una mayor diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo y por lo tanto donde este presenta una menor absorbancia.parásita.

El blanco espectrofotométrico utilizado en todos los casos fue agua destilada.

De los datos experimentales obtenidos podemos deducir que el complejo formado en exceso de catión se forma prácticamente de forma instantánea, puesto que aunque a simple vista se aprecia una cierta lentitud en la aparición del color del complejo, esta no es lo suficientemente lenta como para que se pueda medir, ya que en los segundos que transcurren mientras se enrasa, se homogeniza y se lleva al espectrofotómetro ya se ha logrado el equilibrio en la medida; en cuanto a su estabilidad podemos decir que el complejo en que  $C_M = 5 C_L$  se mantiene completamente estable en un período de tiempo de cinco horas a partir del cual comienza a aparecer un precipitado de hidrólisis debido a la presencia de galio libre. Cuando el exceso de catión es menor,  $C_M = 2 C_L$ , este problema no aparece y el complejo se mantiene estable, a las dos longitudes de onda en las que se realizaron las medidas, al menos durante 96 horas.

En cuanto al complejo formado en exceso de ligando, se observa para  $\lambda = 500$  nm. un aumento de la absorbancia de un 3 % ó un 4 % según el exceso (mayor cuanto menor es el exceso ) en los primeros quince minutos, para después aumentar

cia se mantiene constante entre las 3 y 24 horas para una relación  $C_L/C_M = 5$ , mientras que si el exceso es menor  $C_L = 2 C_M$  la estabilidad aumenta, siendo estable al menos hasta 7 días.

Si el exceso de ligando es alto  $C_L = 5 C_M$ , se observa que la absorbancia disminuye entre las 24 horas y 7 días en un 38 %; este hecho puede llevarnos a una conclusión que posteriormente se comprobó con el estudio de la estequiometría del complejo: como sabemos, el complejo en exceso de catión se mantiene estable y, por otra parte, el reactivo presenta una clara falta de estabilidad con el tiempo a estos valores de pH; pareció lógico pensar que la pérdida de absorbancia se debía a la destrucción del Rojo de Eriocromo B libre. Como para  $C_L = 2 C_M$  no se producía prácticamente esta disminución en la absorbancia, ello podría deberse a la ausencia de ligando libre, lo que podría indicar la presencia de un complejo  $ML_2$ , como se comprobó posteriormente.

De hecho, cuanto mayor es la concentración de ligando libre tanto más rápida es la cinética de la reacción de decoloración del mismo.

De los resultados obtenidos para  $\lambda = 530$  nm se pueden deducir unas conclusiones semejantes a las obtenidas para  $\lambda = 500$  nm, pero la estabilidad es menor, ya que los aumentos de la absorbancia en las primeras 3 horas son de un 15 % a un 23 % según el exceso de ligando, siendo la mayor subida la que aparece en los primeros 15 minutos.

Resumiendo todos los datos expuestos anteriormente se puede decir que realizando las medidas en un período de tiempo comprendido entre las 3 y 4 primeras horas después de haberse formado el complejo se asegura la satisfactoria estabilidad de las mismas.

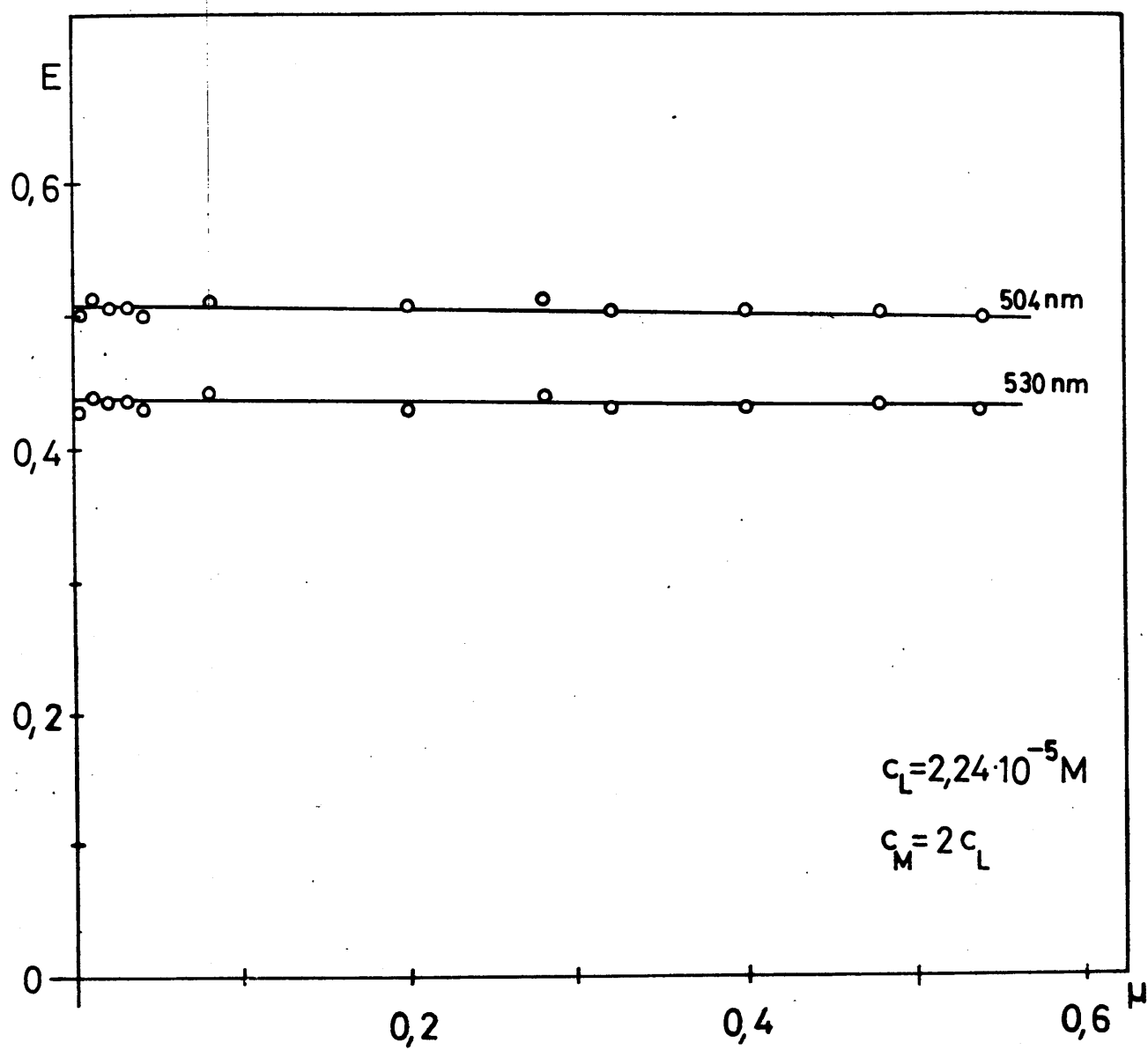


Fig 73

Se probaron dos órdenes de adición distintos, uno de ellos fue: reactivo, medio tamponante, catión y dilución al volúmen final conveniente; el otro orden fue: catión, tampón, reactivo; no encontrándose ninguna variación en el hábito de la curva de los espectros, ni tampoco en el valor de las absorbancias, por lo que podemos concluir diciendo que la reacción de formación de complejo Ga(III)-Rojo de Eriocromo B no se ve afectada por los cambios en el orden de adición de los reactivos.

No obstante, nosotros hemos adoptado siempre el orden de adición reactivo, tampón, catión, con el fin de evitar la posibilidad de precipitación del galio al añadir el tampón, tal como se indica en el segundo orden.

#### 8.5.4.- Influencia de la fuerza iónica

Con objeto de comprobar como influía la presencia de una elevada concentración iónica sobre la disociación del complejo, se hizo un estudio variando la fuerza iónica desde  $10^{-2}$  a 1, fijándose esta mediante la adición de cantidades convenientes de una disolución de  $\text{ClO}_4\text{Na}$  4 M.

El estudio se realizó en un exceso de catión de  $C_M = 2C_L$  para una concentración de ligando de  $2,24 \cdot 10^{-5}$  M. Las medidas se registraron a dos longitudes de onda  $\lambda = 504$  nm y  $\lambda = 530$  nm.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 73; a la vista de los mismos podemos deducir que la absorbancia del complejo se mantiene prácticamente estable en todo el intervalo de valores de fuerza iónica estudiados; esta estabilidad se mantiene tanto a  $\lambda = 504$  nm como a  $\lambda = 530$  nm.

#### 5.5.5. Verificación de la ley de Beer.

Se prepararon una serie de muestras con cantidades cre

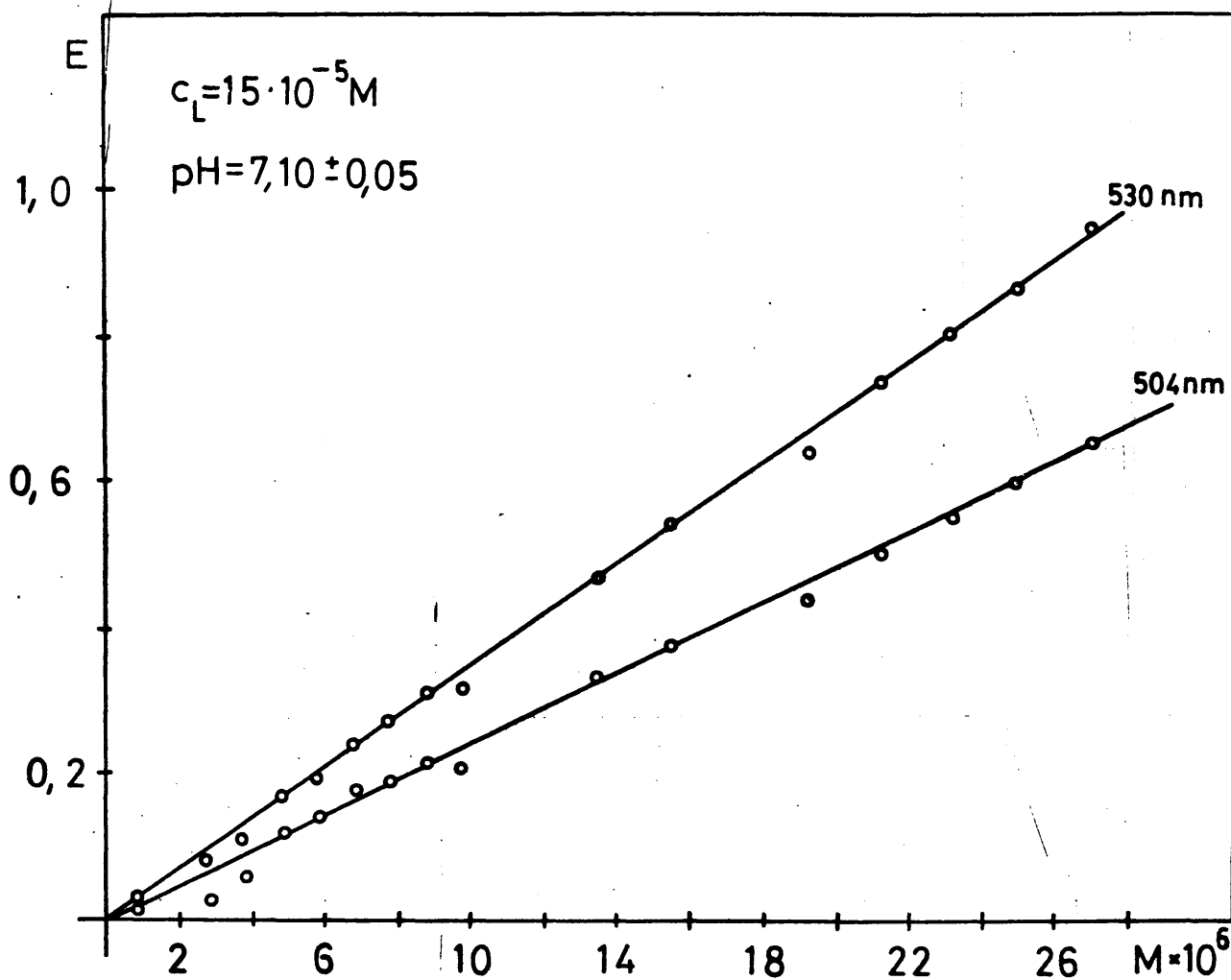


Fig 74

tiempo de medida óptimo, efectuándose las lecturas de la absorbancia a dos longitudes de onda distintas  $\lambda = 504 \text{ nm}$  y  $\lambda = 530 \text{ nm}$ . El blanco espectrofotométrico usado fué el propio reactivo a una concentración y pH iguales a los que se encuentra en las muestras.

A la vista de los resultados que se obtuvieron (Fig. 74) se puede decir que se cumple la ley de Lambert-Beer para todo el intervalo de concentraciones estudiado desde 0,2 a 2,1 ppm.

Si se trabaja a  $\lambda = 530 \text{ nm}$  se tiene la ventaja de poder aumentar la sensibilidad del método, ya que se aumenta considerablemente la pendiente de la recta, puesto que al tener, a esta longitud de onda, el reactivo una menor absorbancia parásita, se comete menos error al restar la absorbancia debida a la concentración de reactivo total en lugar de restar exclusivamente la debida al reactivo libre.

En el caso de medir a  $\lambda = 504 \text{ nm}$ , como la absorbancia del reactivo es considerablemente más alta que a 530 nm., se obtienen valores de la absorbancia sensiblemente más bajos de los que deberían de obtenerse y corresponderían al coeficiente de extinción molar  $\epsilon_{504} = 4,75 \cdot 10^4 \cdot \text{moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . calculado por otros métodos.

#### 8.5.6.-Estudio de la estequiometría del sistema complejo.

Los métodos que se emplearon para poder determinar la estequiometría del complejo fueron: diferencial, relación molar, variaciones continuas isomolares y relación de pendientes, llegándose a la conclusión de que la relación metal/ligando es 1:2.

La relación metal-ligando obtenida por NISHIKAWA (64) en el estudio del complejo fluorescente realizado a pH ácido (pH = 3,2) resulta ser la misma que la obtenida por nosotros para el complejo no fluorescente originado a pH alcalina.

pleados.

#### 8.5.6.1.- Método diferencial.

Para realizar este método se prepararon dos muestras al pH óptimo elegido, la primera. de ellas con una concentración de ligando  $C_L = 5 C_M$ , siendo  $C_M = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M, la segunda muestra se preparó en exceso de catión  $C_M = 5 C_L$ , siendo  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5}$  M.

La muestra preparada en exceso de ligando se midió en el espectrofotómetro, filtrando frente a blancos espectrofotométricos del reactivo, que se encontraban al mismo pH que la muestra. Estos blancos se calcularon, suponiendo distintas estequiometrías del complejo, a partir de la cantidad de reactivo que quedaría libre en cada caso. Los cálculos se hicieron para una pureza del reactivo del 92 % y para las estequiometrías  $ML$ ,  $ML_2$ ,  $M_2L_3$ , y  $M_3L_2$ .

Los espectros se registraron en el Beckman DK2A bariendo la zona desde 350-700 nm. Fig. 75.

Por comparación del hábito de los espectros formados en exceso de catión (curva I) y en exceso de ligando, se eliminaron las estequiometrías que correspondían a  $ML$  (curva III) y  $M_3L_2$  (curva II).

Los espectros de las supuestas estequiometrías  $ML_2$  (curva V) y  $M_2L_3$  (curva IV) resultaban muy semejantes al obtenido en exceso de catión. Con el fin de descartar una de las dos estequiometrías se compararon los coeficientes de extinción molar en ambos casos.

Los coeficientes de extinción molar, supuesta la estequiometría  $ML_2$ , calculados para la longitud de onda de máxima absorción del complejo, tanto para el formado en exceso de catión como en exceso de ligando, resultaron ser muy semejantes. Los valores obtenidos fueron  $4,85 \cdot 10^4$  l.moles<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> para  $C_M = 5 C_L$  y  $4,97 \cdot 10^4$  l.moles<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> para  $C_L = 5 C_M$ ; como se puede comprobar la diferencia entre ambos supone un error



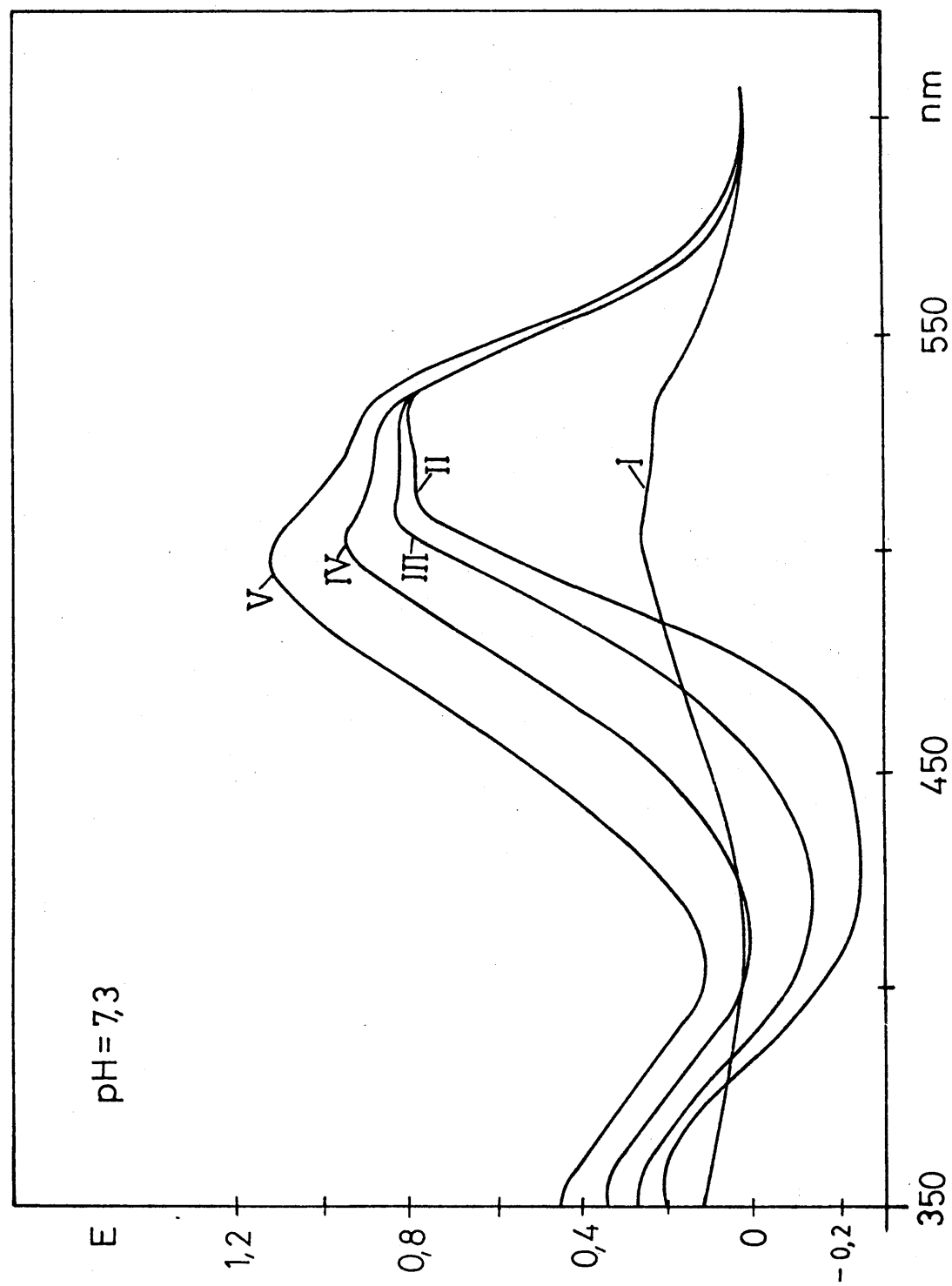


Fig 75

Si se supone la estequiometría  $M_2L_3$ , los coeficientes de extinción calculados a la misma longitud de onda, resultaron ser  $7,28 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para  $C_M = 5 C_L$  y de  $8,39 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para  $C_L = 5 C_M$ ; como se puede observar los valores obtenidos en este caso son muy diferentes.

En resumen, podemos deducir a partir de los resultados obtenidos que el complejo formado presenta una estequiometría  $ML_2$ , hecho que se comprobó mediante los otros métodos estudiados.

#### 8.5.6.2.- Relación molar.

Para la realización del método de la relación molar se prepararon dos series de muestras, utilizando como medio tamponante el sistema Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH = 7,3. En una de ellas,  $C_M/C_L$ , se mantuvo constante la concentración de ligando  $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  y se fue variando la de catión, de modo que fuese creciendo paulatinamente esta relación hasta alcanzar un valor máximo de 5,0

En la otra serie,  $C_L/C_M$ , se mantuvo constante la concentración de metal,  $C_M = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , y se fue variando la concentración de  $C_L$ , de modo que el valor máximo alcanzado por dicha relación fue de 5,0.

Las medidas se efectuaron en ambos casos frente a blanco espectrofotométrico de agua, realizándose a las dos longitudes de onda que venimos refiriéndonos  $\lambda = 504 \text{ nm.}$  (máximo del complejo) y  $\lambda = 530 \text{ nm.}$  y en el tiempo de medida tomado como óptimo.

En la serie  $C_M/C_L$ , al hacer la representación de la absorbancia frente a la relación  $C_M/C_L$  (fig. 76), se obtuvieron dos rectas cuyo punto de corte resultó ser  $C_M/C_L = 0,45$ ,

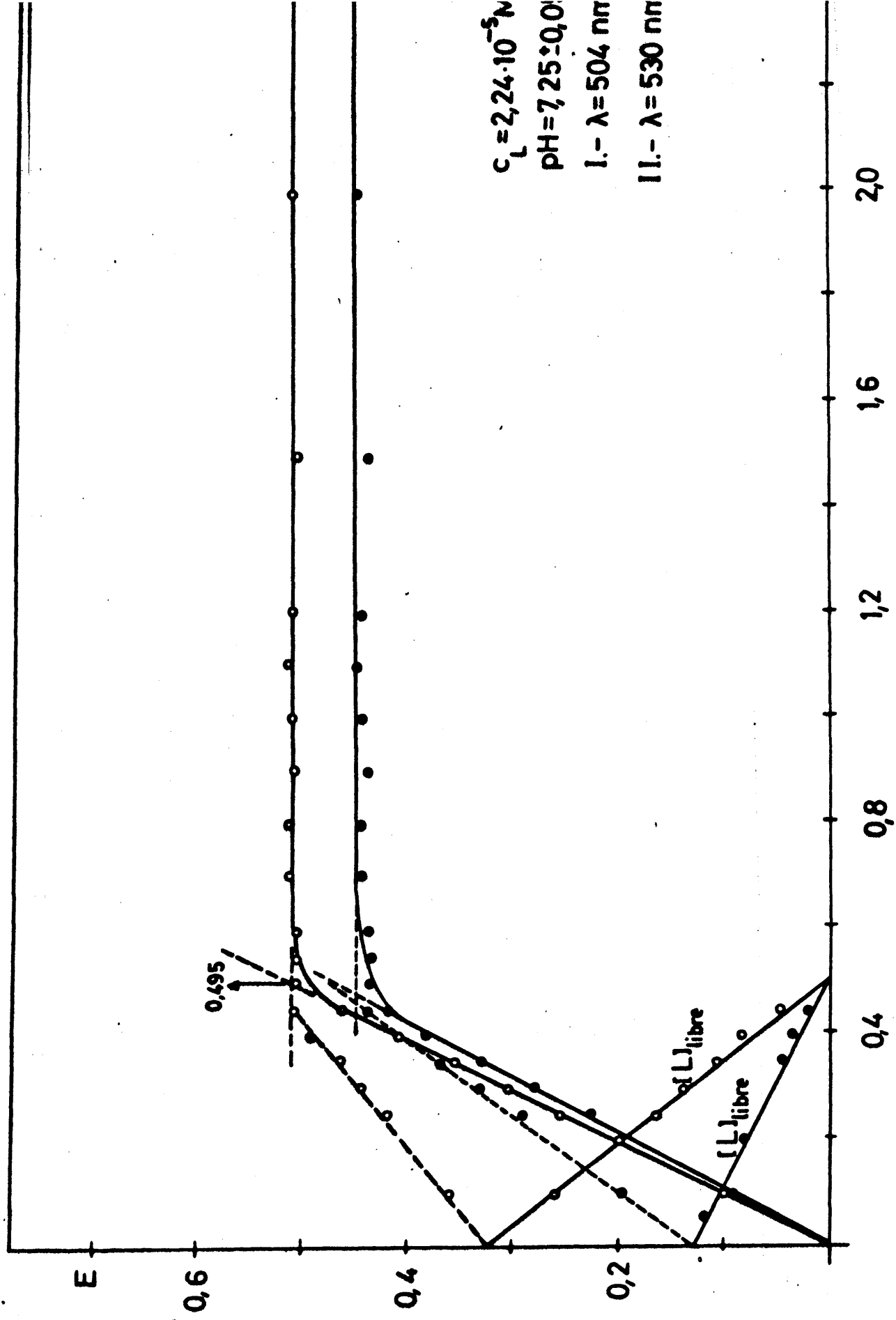


Fig 76

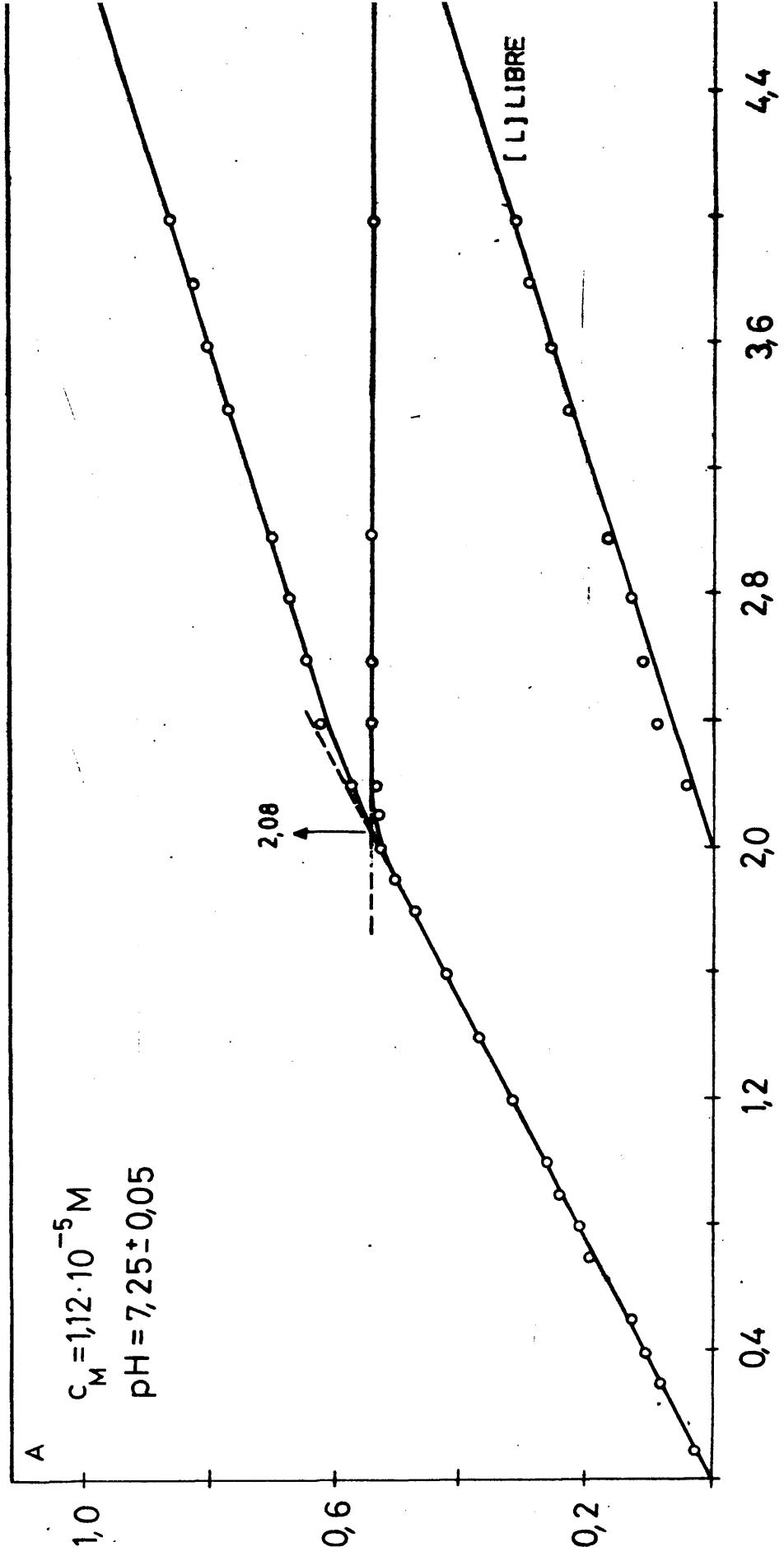


Fig 77

pecto a cualquier supuesta estequiometría, se pensó que esto se debería a la elevada absorbancia parásita que exhibía el reactivo a ambas longitudes de onda; por ello se tubo que hacer una corrección, restando en cada caso la absorbancia debida al reactivo libre, calculado si suponemos la estequiometría  $ML_2$ ; en este caso el punto de corte resultó estar en  $C_M/C_L = 0,495$ . También se hicieron los cálculos restando el reactivo libre calculado según la estequiometría  $M_2L_3$  que era con la que podía existir duda en el método diferencial, en este caso el punto de corte no correspondía con ninguna estequiometría posible y salía  $C_M/C_L = 0,58$ .

En la serie  $C_L/C_M$  se obtuvieron dos tramas de una recta que presentaban un cambio de pendiente para un valor de  $C_L/C_M = 2,24$  (Fig.- 77 y 78), al hacer posteriormente las debidas correcciones, restando la absorbancia debida al reactivo libre, suponiendo una estequiometría  $ML_2$ , se obtuvieron dos rectas cuyo punto de intersección resultó se  $C_L/C_M = 2,08$ .

Estos resultados son válidos para las dos longitudes de onda en que se realizaron las medidas.

Como resumen final de estas experiencias se puede decir que por ambos procedimientos se llega a la conclusión de que la estequiometría del sistema es  $ML_2$ .

En las dos series estudiadas se obtuvieron dos ramas que prácticamente no hubo que extrapolar para obtener los puntos de corte de las mismas; este hecho nos demuestra que el complejo debe de estar muy poco disociado, no pudiéndose por este motivo calcular el grado de disociación ni la constante aparente de complejo mediante este método.

#### 8.5.6.3.- Variaciones continuas isomolares.

Para realizar este método, se prepararon dos series, a dos concentraciones distintas, en las que se fue variando

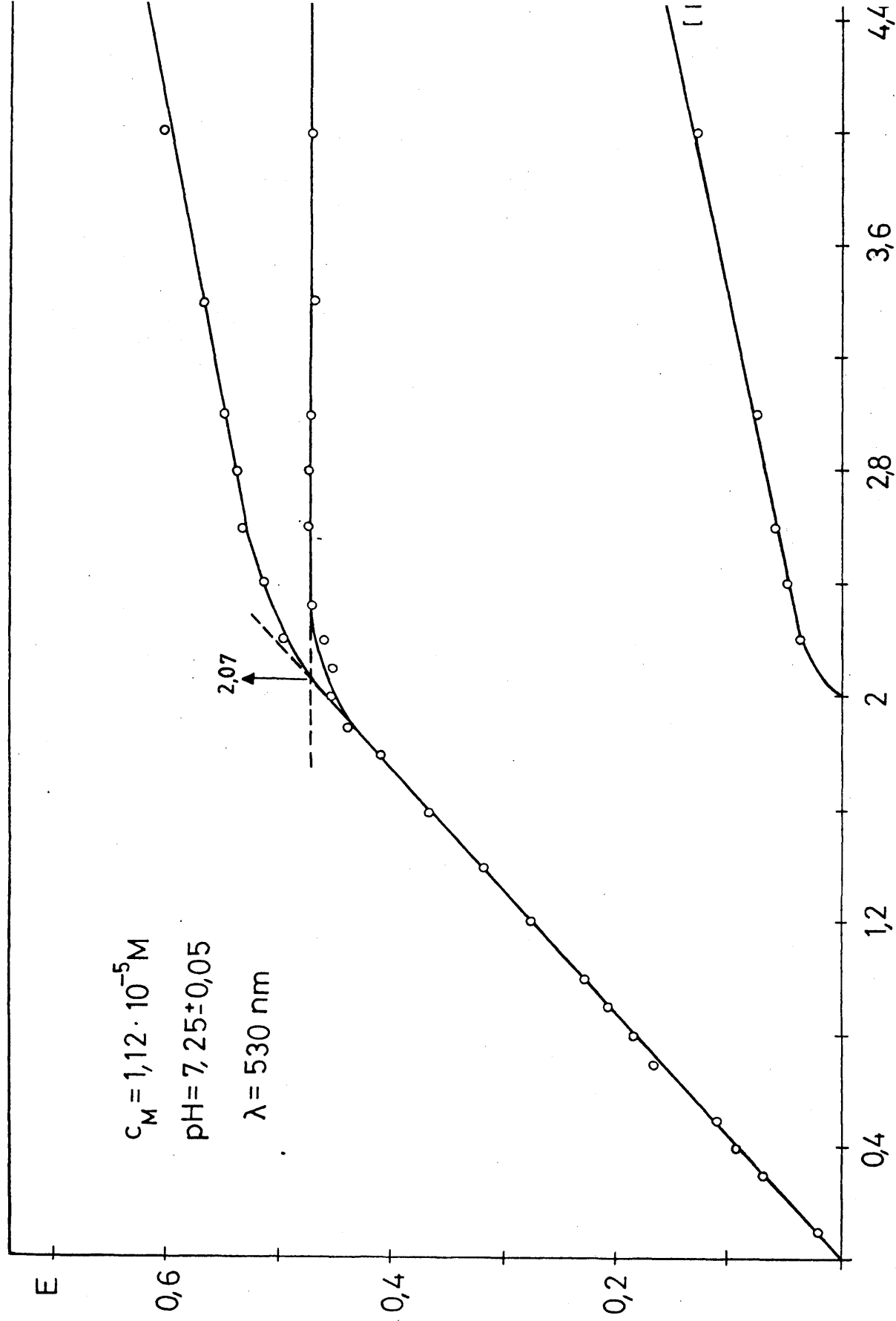


Fig 78

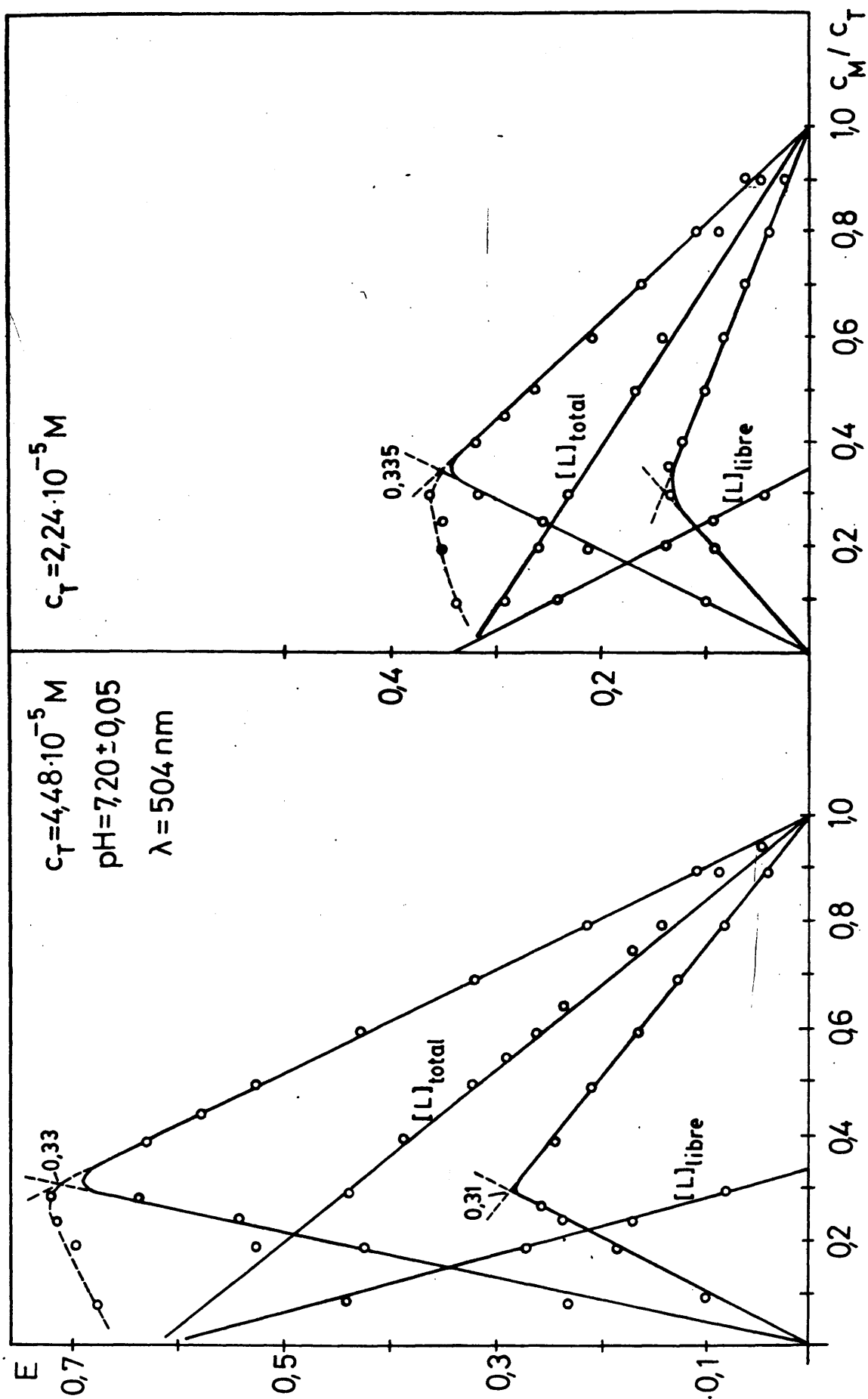


Fig 79

na próxima al punto de corte de las ramas, supuesta la estequiometría  $ML_2$ , de 0,05 en 0,05 unidades; en todo momento se mantuvo constante la concentración molar total,  $C_M + C_L = Cte$ . El trabajo se realizó al pH elegido como óptimo para dos concentraciones distintas,  $C_M + C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} M$  y  $C_M + C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} M$ . Las medidas de la absorbancia se efectuaron, dentro del intervalo de tiempo considerado como óptimo para la estabilidad del complejo, a dos longitudes de onda distintas,  $\lambda = 504 \text{ nm}$  y  $\lambda = 530 \text{ nm}$ .

Al representar los valores leídos de la absorbancia frente a la fracción molar de  $Ga(III)$ , para una longitud de onda de 504 nm, se obtuvieron dos ramas rectas que se cortaban para un valor de la fracción molar de 0,30.

Al hacer la corrección restando a cada punto de la absorbancia debida al reactivo total, se obtuvieron unos puntos de corte al extrapolar las ramas de  $C_M/C_M + C_L = 0,31$ , para ambas concentraciones, obteniéndose, sin embargo, unos valores de absorbancia mucho más bajos de los esperados según el coeficiente de extinción molar, ya calculado por otros métodos. Este error se debió a que al restar el reactivo total sin tener en cuenta el que entraba a formar parte del complejo, se tenía que producir una gran disminución de la absorbancia debido a que el reactivo presenta un alto valor de la misma, a esta longitud de onda.

Posteriormente se hizo la corrección restando exclusivamente la absorbancia debida al ligando libre, calculado suponiendo la estequiometría  $ML_2$ ; en este caso el punto de intersección obtenido al extrapolar las dos ramas coincide con un valor de la fracción molar de 0,33, y la absorbancia obtenida es completamente concordante con el valor calculado teóricamente según el coeficiente de extinción molar, Fig.- 79.

A la vista de estas representaciones se puede deducir que el complejo tiene una estabilidad elevada, presentando un grado de disociación de  $\alpha = 0,028$  para  $C_M/C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} M$  y



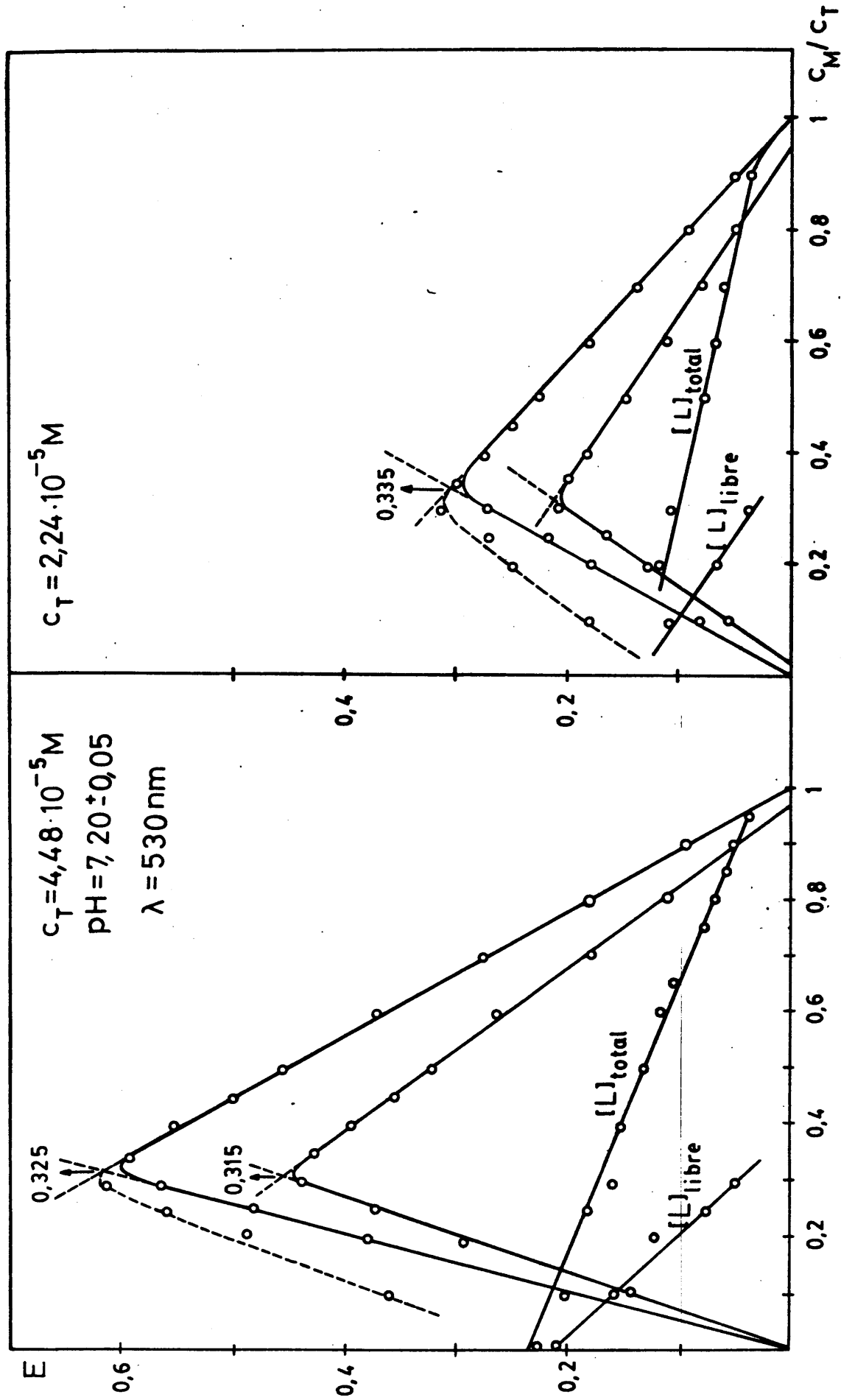


Fig 80

cuerdan perfectamente con los previstos teóricamente (a mayor dilución, mayor grado de disociación).

Los resultados obtenidos para  $\lambda = 530$  nm. (fig. 80) son muy semejantes a los anteriormente expuestos, haciéndose también necesario efectuar la corrección debida al ligando libre, ya que la absorbancia del reactivo sigue siendo elevada.

En resumen podemos concluir diciendo que por este método se confirma la estequiometría  $ML_2$  que se había obtenido por los métodos anteriores, ya que el valor de la fracción molar de 0,33 corresponde a una fracción de  $C_M/C_L + C_M = 1/3$  perteneciente a una estequiometría  $ML_2$ .

#### 8.5.6.4.- Relación de pendientes

Con objeto de llevar a cabo el método, se hicieron dos series de muestras, una de ellas manteniendo constante la concentración de catión y variando la de ligando, y la otra versa; ambas en un medio tamponante Urotropina- $ClO_4H$  pH =  $7,25 \pm 0,05$ .

En la serie en la que se mantuvo constante la concentración de metal, que es en realidad una ley de Lambert-Beer para el ligando, se trabajó a una concentración de metal de  $C_M = 2 C_L$ , siendo  $C_L$  la máxima concentración de reactivo existente. El blanco espectrofotométrico empleado fue agua.

La serie que corresponde a la ley de Lambert-Beer para el catión, se preparó para una concentración de ligando  $C_L = 5C_M$ , siendo  $C_M$  la máxima concentración presente de metal. El blanco espectrofotométrico que se empleó fue el reactivo, a una concentración y pH igual al existente en las muestras.

Las medidas se realizaron a las dos longitudes de onda que continuamente se han reseñado,  $\lambda = 504$  nm. (máximo del complejo) y  $\lambda = 530$  nm. (zona a la que corresponde la máxima diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo), y al tiempo óptimo de medida encontrado en el estudio cinético.

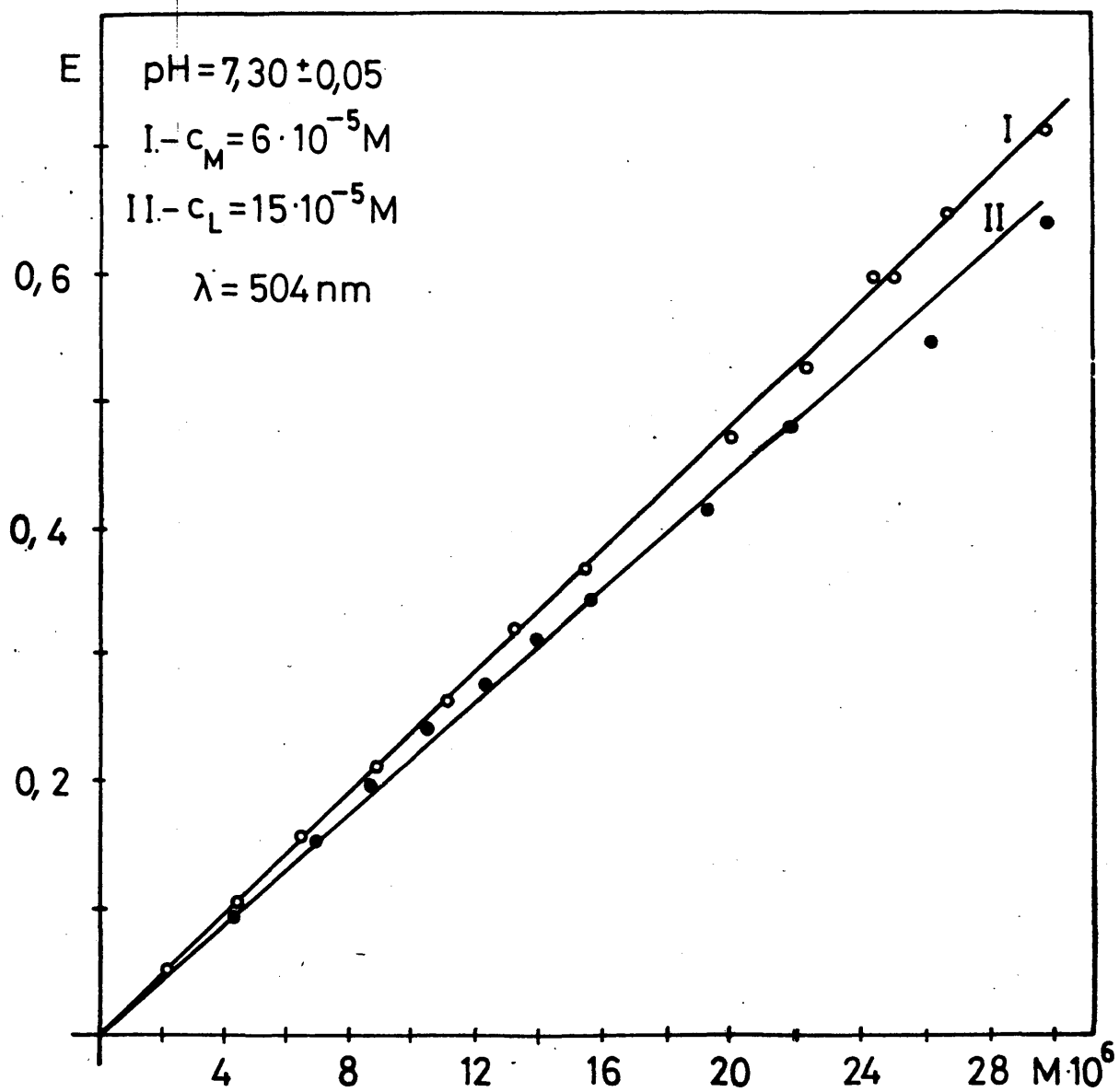


Fig 81

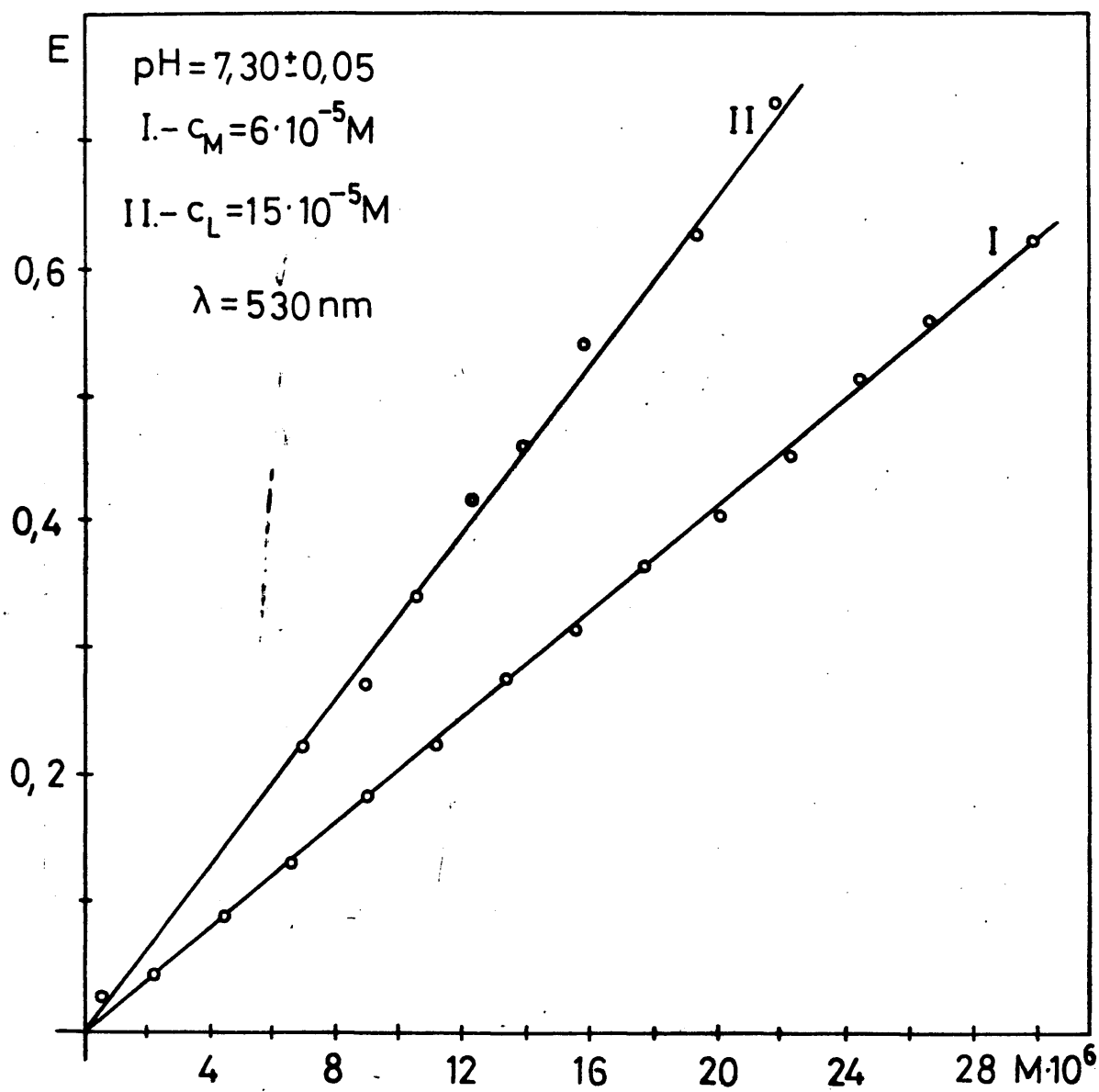


Fig 82

a la concentración molar de ligando o de catión, según la serie estudiada, (Fig. 81 y 82) se obtuvo que mientras en el primer caso los puntos se adaptaban perfectamente a una recta y las absorbancias obtenidas eran perfectamente concordantes con las calculadas a partir del coeficiente de extinción molar, para las dos longitudes de onda, en el segundo caso ( $C_L = 5 C_M$ ), si bien los puntos experimentales obtenidos también se adaptaban a una recta, las absorbancias leídas eran sensiblemente menores que las calculadas teóricamente, sobre todo al trabajar a  $\lambda = 504 \text{ nm}$ .

Este hecho se debía al error cometido al filtrar frente a la concentración molar total de ligando, en vez de frente a la concentración molar de reactivo libre, habida cuenta de que la absorbancia del reactivo es elevada. Los valores obtenidos a 530 nm están sujetos a menos error, puesto que la absorbancia del reactivo a esta longitud de onda es más pequeña, pero no obstante los valores obtenidos son menores que los esperados, correspondiendo a un coeficiente de extinción molar de  $3,3 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  en vez del  $4,2 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  obtenido por los demás procedimientos.

Al calcular el valor de la relación de pendientes para las dos rectas representadas, a  $\lambda = 504 \text{ nm}$ , se obtuvo un valor menor de la unidad, ya que los valores de la absorbancia de la serie preparada en exceso de ligando estaban por debajo de los obtenidos en la serie en exceso de metal, este error se debía al hecho ya comentado anteriormente.

En el caso de las dos rectas obtenidas para  $\lambda = 530 \text{ nm}$  el valor de la relación de pendientes es de 1,60, el cual correspondería al esperado para un complejo de estequiometría  $M_2L_3$  ( $3 \times 100 / 2 \times 94 = 1,59$ , suponiendo una pureza del reactivo del 94 %, que viene a ser la considerada como media). Este resultado mejora el obtenido para  $\lambda = 504 \text{ nm}$  (ya que el reactivo absorbe menos a 530 nm.), pero no coincide con el calculado por otros procedimientos; ya que, como se ha expuesto reiteradamente, el reactivo absorbe en la zona de medida del complejo, por lo que, en este caso, el método está sujeto a un

#### 8.5.7.- Cálculo de la constante aparente de formación del complejo.

En la Tabla XVI se encuentran los valores del pK obtenidos a partir de las gráficas de la relación molar y de las variaciones continuas, tanto restando el reactivo libre como restando el reactivo total, también se incluyen los pK obtenidos al aplicar el método de Budcsinsky, tanto según lo propone el autor como con la modificación que se ha introducido.

Como puede observarse todos los valores obtenidos son semejantes, excepto los calculados mediante el método de las absorciones proporcionales; pero como vemos el complejo parece estar muy poco disociado, estando todos los métodos sujetos a mucho error a la hora de hacer la lectura de la absorbancia, ya que se obtienen variaciones muy pequeñas de la misma en los puntos estequiométricos, que están dentro del error del método espectrofotométrico.

METODO	CONDICIONES	CONCENTRACION	LONGITUD DE ONDA	pH	pK
Relación molar	$C_M/C_L$	$C_M = \text{variable}$ $C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,25	14,0
Relación molar	$C_L/C_M$	$C_L = \text{variable}$ $C_M = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,25	14,5
Relación molar	$C_L/C_M$	$C_L = \text{variable}$ $C_M = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	530 nm.	7,25	13,6
Variações continuas <sup>a</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{Cte.}$	$C_M + C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,20	13,7
Variações continuas <sup>b</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{Cte.}$	$C_M + C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,20	13,5
Variações continuas <sup>a</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{cte.}$	$C_M + C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,20	14,0
Variações continuas <sup>b</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{cte.}$	$C_M + C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,20	13,6
Variações continuas <sup>a</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{cte.}$	$C_M + C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	530 nm.	7,20	14,1
Variações continuas <sup>b</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{Cte.}$	$C_M + C_L = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	530 nm.	7,20	13,7
Variações continuas <sup>a</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{Cte}$	$C_M + C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	530 nm.	7,20	14,4
Variações continuas <sup>b</sup> Isomolares	$C_M + C_L = \text{Cte.}$	$C_M + C_L = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	530 nm.	7,20	14,6
Absorciones proporcionales	$C_L = 2 C_M$	$C_M = 10^{-5} \text{ M}$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm.	7,00	10,7 <sup>d</sup>
Absorciones proporcionales	$C_L = 2 C_M$	$C_M = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm. 504 nm. 530 nm. 530 nm. 530 nm.	7,20 7,50 7,00 7,20 7,50	11,8 <sup>d</sup> 11,2 <sup>d</sup> 10,6 <sup>d</sup> 12,0 <sup>d</sup> 11,1 <sup>d</sup>
Absorciones <sup>c</sup> proporcionales	$C_L = 2 C_M$	$C_M = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	504 nm. 504 nm. 504 nm. 530 nm. 530 nm. 530 nm.	7,00 7,20 7,50 7,00 7,20 7,50	12,7 <sup>d</sup> --- 12,7 <sup>d</sup> 12,2 <sup>d</sup> --- 12,3 <sup>d</sup>

a) Corregidas con una concentración de Rojo de Eriocromo B libre, supuesta una estequiometría  $\text{pK} \pm 3$  a  $14,0 \pm 1,2$

b) Corregidas con concentración de Rojo de Eriocromo B total.

c) Sin restar el reactivo total según propone su autor

d) Los valores obtenidos por el método de Budzinsky se han rechazado siguiendo el criterio de 4d.

#### IV.- CONCLUSIONES



versos -mono-y bis-azoderivados del ácido cromotrópico, realizado siguiendo la técnica de la placa de gotas, se infieren los siguientes hechos:

1º.- El reactivo Torona es de todos los azo-derivados ensayados el que menor reaccionabilidad presenta.

2º.- El medio Hexametilentetramina 2,5 M pH =  $8 \pm 1$  es de todos los estudiados en el que con mayor facilidad se realizó la formación de complejos coloreados.

3º.- Los reactivos que originaron más fácilmente lacas de adsorción o bien complejos insolubles fueron el Paladiazó III y o-p-Arsenazó III entre los bis-azo-derivados del ácido cromotrópico y el Paladiazó I entre los mono-azo-derivados.

4º.- Los medios más adecuados para la formación de lacas de adsorción fueron: Hexametilentetramina 2,5 M y NaOH 0,1 M; siendo el Paladiazó III el reactivo que mayor tendencia tiene para originar dichas lacas.

Los cationes que dieron lugar, con mayor frecuencia a la formación de las mismas fueron: Mg(II), Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Yb(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Ga(III), e In(III).

5º.- El reactivo que exhibió una mayor reaccionabilidad en medio ácido, dando lugar a la formación de complejos insolubles o solubles fué igualmente el Paladiazó III.

Los cationes que con una mayor frecuencia originaron la formación de precipitados en medio ácido fueron: Th(IV), Sc(III), Zr(IV), Sn(II), Ga(III), e In(III).

II).- Del estudio analítico encaminado a la separación y valoración directa o indirecta de los diversos "arsenazos" utilizados, en preparados comerciales impuros o en mezclas de productos de síntesis de los reactivos, se concluye:

te el reactivo Paladiazó III, el molibdato amónico y el  $\text{Ca(II)}$ , ha resultado específica y altamente sensible para este reactivo.

2º.- La reacción entre el Arsenazo III y el U(VI) realizada a pH ácido ( $\text{Cl}_3\text{ACH-Cl}_3\text{AcNa}$  pH = 1,4) dió como resultado la formación de un complejo verde-azulado que exhibe dos máximos de absorción, uno primario a 650 nm. y otro secundario a 600 nm. Esta reacción resultó específica para este reactivo pudiéndose analizar el mismo en presencia de los restantes derivados azoicos, con excepción hecha del Paladiazó III, por presentar este reactivo un máximo secundario en la zona del espectro visible comprendida entre 620-630 nm.

3º.- Otras de las posibles reacciones utilizadas con el fin de poder diferenciar el monoazo-derivado del bis-azo-derivado correspondiente, es la de la protonización de los mismos en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, puesto que existe una diferencia apreciable en los máximos de absorción de las diferentes especies protonadas.

Los bis-azo-derivados del ácido cromotrópico presentan este máximo alrededor de 650 nm. mientras que los mono-azo-derivados lo exhiben en la zona espectral de 560-580 nm; por otra parte resulta mas fácil la protonización del bis-azo compuesto que la del mono-azo-, lo cual hace posible trabajar con una concentración de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que favorezca la existencia de una elevada proporción de la especie protonada del bis-azo-derivado mientras que la protonización del mono-azo-derivado sea mínima.

4º.- La reacción entre el Arsenazo III y el Th(IV) originada a pH ácidos resultó específica para este reactivo, dando lugar a un complejo verde. El Paladiazó I, el Paladiazó III y el y el o-p-Arsenazo III no reaccionan; el Arsenazo I origina un complejo violeta que no interfiere desde un punto de vista cualitativo.

5º.- Se consiguieron separaciones cuantitativas de los diferentes "arsenazos" trabajando en un medio de acidez  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M en presencia de Th(IV) y de ácido sulfámico. Estos dos últimos compuestos forman en este medio un precipitado de color

nazo III y Paladiazó III dejando en libertad al Paladiazó I y al o-p-Arsenazo III.

6º.- El precipitado originado en el medio anteriormente expuesto es posible disolverlo en  $\text{Cl}_3\text{AcH}$  permaneciendo como único compuesto insoluble el Paladiazó III, que puede disolverse mediante una reacción de protonización en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M.

7º.- El análisis cualitativo de mezclas sintéticas de Paladiazó I y Paladiazó III dió como resultado la impurificación del primero por el bis-azo-derivado correspondiente, Paladiazó III.

8º.- El análisis cuantitativo de estas mezclas mediante el empleo de dos reacciones diferentes y específicas para el Paladiazó III, como son la formación de un complejo mixto Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) y la protonización de este mismo reactivo en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  12 M, dió como resultado la presencia de un  $24,6 \pm 0,6 \%$  de Paladiazó III en la muestra de Paladiazó I analizada.

9º.- Las muestras de Paladiazó I impurificadas por Paladiazó III pueden purificarse fácilmente, bien en  $\text{ClO}_4\text{H}$  3,5 M (máxima insolubilidad del Paladiazó III) o bien más rápidamente en  $\text{ClO}_4\text{H}$  5 M en presencia de ácido sulfámico y de Th(IV), obteniéndose un precipitado que corresponde al bisazocompuesto mientras que el monoazocompuesto permanece libre de impurezas en disolución.

III)- Del estudio espectrofotométrico del complejo mixto Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) se deduce:

1º.- Las condiciones óptimas para la formación del complejo Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) tienen lugar en un medio biftalato-ácido ftálico  $\text{pH} = 3,0-3,8$ , manteniéndose una fuerza iónica inferior a 0,01. La reacción es prácticamente instantánea y no está prácticamente influida por el orden de adición de los reactivos.

ce a partir de los datos encontrados al aplicar los métodos clásicos de relación molar y variaciones continuas isomolares con objeto de conocer la estequiometría del mismo, así como del estudio realizado para conocer la influencia del exceso de Ca(II) y de Mo(VI) sobre la formación de dicho sistema. Siendo necesario añadir excesos del orden de 100-400 veces sobre la concentración de Paladiazó III investigada, con objeto de formar de un modo cuantitativo el complejo mixto.

3º.- El sistema Paladiazó III-Ca(II)-Mo(VI) cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido desde  $6,5 \cdot 10^{-7}$  a  $1,42 \cdot 10^{-5}$  moles/l de Paladiazó III.

4º.- El estudio de la estequiometría del complejo aplicando los métodos: de la relación molar, variaciones continuas isomolares y rectas de Asmus, y dada la alta disociación del sistema dió como un posible resultado para la estequiometría del mismo, una relación entre el Paladiazó III, el Ca(II) y el Mo(VI) igual a 2:2:1.

IV)- Del estudio analítico preliminar del reactivo Rojo de Eriocromo B se deduce:

1º.- Este reactivo se comporta como un ácido débil valorándose el protón sulfónico y el fenólico con NaOH 0,1 M; el  $pK_2$ , correspondiente a la segunda constante de disociación de este ácido, determinado mediante medidas potenciométricas y espectrofotométricas resultó ser 6,40.

2º.- Del estudio de la influencia de la variación de pH sobre este reactivo se deduce la existencia desde un pH 2,0 a 5,0 de la especie  $LH_2^-$  (considerando la molécula total como un ácido poliprótico representado por  $LH_3$ ), desde un pH 5,0 a 7,5 existe un equilibrio entre las especies  $LH_2^- \rightleftharpoons LH^-$  y a partir de un pH 7,5 hasta 10,5, como límite superior investigado, la especie presente en disolución es la  $LH^-$ .

3º.- El reactivo Rojo de Eriocromo B forma complejos fluorescentes con diversos metales pertenecientes a grupos de transición (iniciales y finales) tales como: Sc(III), Y(III), La(III), Zr(IV), Zn(II) y Cd(II) y de diversos grupos repre-

4<sup>o</sup>.- Estos complejos emiten fluorescencia en estado sólido; en disolución la intensidad de la emisión es mucho menor y en muchos casos se anula, habiéndose encontrado solo 11 complejos que emiten fluorescencia en disolución.

5<sup>o</sup>.- El medio más adecuado para la emisión de fluorescencia es en Hexametilentetramina, encontrándose, para los complejos fluorescentes en estado sólido, límites de detección expresados en  $\mu\text{g}$  absolutos de catión, del orden de  $0,09 \mu\text{g}$  para el Be(II),  $0,03 \mu\text{g}$  para el Mg(II),  $0,02 \mu\text{g}$  para el Zn(II) y  $0,07 \mu\text{g}$  para el Al(III), dentro de los de mayor sensibilidad estudiados.

V)- Del estudio espectrofotométrico del complejo Zn(II)-Rojo de Eriocromo B, se deduce que:

1<sup>o</sup>.- Las condiciones óptimas para la formación del complejo Zn(II)-Rojo de Eriocromo B tienen lugar en un medio Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH = 7,0-8,5; la reacción es prácticamente instantánea, manteniéndose el complejo estable en todo el periodo de tiempo estudiado (100 horas); la formación de este sistema no está apenas influido por el orden de adición de los reactivos ni por la fuerza iónica.

2<sup>o</sup>.- El estudio de la estequiometría del complejo aplicando los métodos: diferencial, relación molar y variaciones continuas isomolares, proporcionó datos concordantes y demostró para el sistema una estequiometría de tipo ML.

3<sup>o</sup>.- El sistema Zn(II)-Rojo de Eriocromo B cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 0,15 y 2,0 ppm. de Zn(II).

4<sup>o</sup>.- La sensibilidad analítica del complejo a 516 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar fue de  $2,8 \cdot 10^4 \text{ l.moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

5<sup>o</sup>.- El valor del  $\text{pK}$  de inestabilidad condicional de-

VI.- Del estudio espectrofotométrico del complejo Ga(III)-Rojo de Eriocromo B, se concluye que:

1º.- El Rojo de Eriocromo B origina un complejo de color rosa fuerte, que no emite fluorescencia en disolución, en la zona de pH comprendida entre 6 y 9. En la zona comprendida entre 3 y 4 origina un complejo de color rosa-naranja que emite una intensa fluorescencia naranja.

2º.- El sistema originado en medio ácido no se comporta de igual forma si se trabaja en exceso de metal o se trabaja en exceso de ligando, no pudiéndose estudiar la estequiometría del mismo por no favorecerse la formación de la misma especie según se haga el estudio en un exceso o en otro.

3º.- Las condiciones óptimas para la formación del sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B originado a pH neutro o alcalino, tienen lugar en un medio Urotropina- $\text{ClO}_4\text{H}$  pH = 6,70-7,75; la reacción es prácticamente instantánea, no estando apenas influida por la fuerza iónica ni ppr el orden de adición de los reactivos.

4º.- El estudio de la estequiometría del complejo aplicando los métodos: diferencial, relación molar y variaciones continuas isomolares, proporcionó datos concordantes y demostró para el sistema una estequiometría del tipo  $\text{ML}_2$ .

5º.- El sistema Ga(III)-Rojo de Eriocromo B cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendida entre 0,2 a 2,1 ppm. de Ga(III).

6º.- El coeficiente de extinción molar correspondiente a este sistema alcanza el valor de  $4,75 \cdot 10^4 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

7º.- El valor del  $\text{pK}$  de inestabilidad condicional determinado para este complejo es de  $14.0 \pm 1,2$ .

## V - BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.A.PEREZ-BUSTAMANTE, Tesis Doctoral, Madrid 1967
- 2.- L.BOCANEGRA SIERRA, Tesis Doctoral, Madrid 1969
- 3.- J.A.PEREZ-BUSTAMANTE, Memoria Fundación "Juan March", Madrid, 1973.
- 4.- M.D.ALVAREZ JIMENEZ, Tesis Doctoral, Madrid 1975
- 5.- C.MORELL GARCIA, Tesina de Licenciatura, Madrid, 1966
- 6.- M.R.MATEO ONTANÓN, Tesina de Licenciatura, Madrid 1969
- 7.- C.PEREZ CONDE, Memoria de Licenciatura, Madrid, 1972
- 8.- L.PRIETO JIMENO, Tesina de Licenciatura, Madrid 1973
- 9.- M.HERRANZ, J.A.PEREZ-BUSTAMANTE, F.BURRIEL MARTI, Quím. Ind. 18(1972)4
- 10.- R. PEARSON, J.Am.Chem.Soc. 85(1963)3533
- 11.- S.B.SAVVIN, "Arsenazo III. Métodos para la determinación fotométrica de elementos lantánidos y actínidos" (en ruso), Atomizdat, Moscú 1966
- 12.- S.B.SAVVIN, "reactivos orgánicos del grupo del arsenazo III", (en ruso), Atomizdat, Moscú, 1971
- 13.- J.A.PEREZ BUSTAMANTE; F.BURRIEL MARTI, Anal Chim. Acta 37 (1967) 49
- 14.- V.I.KUZNETSOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 131 (1941) 895
- 15.- S.B.SAVVIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 127 (1959) 1231
- 16.- V.I.KUZNETSOV, Zh. Obsch. Khim. 20 (1950) 807
- 17.- V.I.KUZNETSOV, Zh. Obsch. Khim. 20 (1950) 816
- 18.- V.I.KUZNETSOV, Uspek. Khim. 21 (1952) 175
- 19.- S.B.SAVVIN, Zh. Analit. Khim. 17 (1962) 785
- 20.- S.B.SAVVIN, Talanta 8 (1961) 673
- 21.- S.B.SAVVIN, Talanta 11 (1964) 7
- 22.- A.A. NEMODRUK, Zh. Analit. Khim. 14 (1959) 260
- 23.- A.A. NEMODRUK, Zh. Analit. Khim. 19 (1964) 790
- 24.- B.BUDESINSKY, Coll. Czech. Chem. Comm. 28 (1963) 2902



- 26.- B.BUDESINSKY, Z. Anal. Chem. 202 (1964) 401
- 27.- L.BOCANEGRA SIERRA; J.A.PEREZ-BUSTAMANTE, F.BURRIEL MARTI, Anal. Chim. Acta 59 (1972) 231
- 28.- L.BOCANEGRA SIERRA, J.A.PEREZ-BUSTAMANTE; F.BURRIEL MARTI, Anal. Chim. Acta 59 (1972) 249
- 29.- J.A.PEREZ-BUSTAMANTE, M.D.ALVAREZ JIMENEZ, F. BURRIEL MARTI, Anal. Chim. Acta 50 (1970) 354
- 30.- S.B.SAVVIN, T.G.AKIMOVA, V.P.DEDKOVA, "Reactivos orgánicos para la determinación de Ba(II) y sulfato", (en ruso) Izd. Nauka, Moscú 1971.
- 31.- KOISO.- Japan Kokoi 74, 108, 379(C1 48 Bo, 48BIII, 23 D 12) 5 octubre 1974, Appl. 73, 20, 234, 21 Febrero 1972.
- 32.- A.BUEHLER.- Ger. Offen 2, 363, 635 (C1C09b) 27 Junio 1974. Swiss Appl. 18, 724, 72, 22 diciembre 1972.
- 33.- HAHN, CHI SUW.- Daehan Hwakak Hwoejee 12(3) 99-105, (1968) (Inglés)
- 34.- M.IDELSON.- Inorg. Chem. 6(3)450-8 (1967)
- 35.- L.PETERS.- Kolorisat Ertesito 6(6)394-411 (1964)
- 36.- F.MARCHI; G.GATTI.- J.Soc.Dyers Colour 86(5)197-200(1970)
- 37.- G.SCHWARZENBACH.- Helv. Chim. Acta 31, 678-87(948)(alemán)
- 38.- BELCHER, Chemist Analyst 46, 86-8 (1957)
- 39.- L.JAUKOVITS; L. ERDEY.- Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 15 (2), 163-74 (1958)(Alemán).
- 40.- T.S.WEST.- Proc. Intern. Syposium Michrochem. Birmingham Univ. 455-64 (1958) (Publ. 1959).
- 41.- F. SCRIDON; CRISAN .- Studia. Babes. Bolyai. Ser. Chem. 13(2) 125-127(1968) (rumano).
- 42.- E. GAGLIARI .- Mickrochim. Acta. (2) 397-407 (1969) (alemán).
- 43.- A. J. BARNARD; W.C. BROAD; H.A. FLASCHKA.- Chemist Analyst 45, 89, -93, 111-12, (1956).

- 45.- P. WEHBER.- Z. Anal. Chem. 153(4), 253-261 (1956).
- 46.- P. WEHBER.- Z. Anal. Chem. 166(3) 186-189 (1959).
- 47.- Y.K. TSELINSKII; E.D. KUCHKINA; A.B. NIKOLAEVSKAYA.- Zh. Prikl. Khim. 47(5), 1035-8. (1974) (ruso).
- 48.- Y.K. TSELINSKII; A.B. NIKOLAEVSKAYA.- Zh. Prikl. Khim. 47(9), 1991-5 (1974) (ruso).
- 49.- K. VYTRAS; J. VYTRASOVA; S. KORTLY.- Talanta 22(6), 529-534 (1975).
- 50.- E. HAKOILA.- Analyt. Lett. 3(5), 273-7 (1970).
- 51.- STAVOSCIK.- Chem. Anal (Warsaw) 9(1), 97-102(1964).
- 52.- G.E. JANAUER; J. KORKISCH.- Z. Anal. Chem. 177, 407-12 (1960) (alemán).
- 53.- H.F. LIDDELL; S. M. WILLIAMS.- Analyst. 83, 111-13 (1958).
- 54.- G. POPA; D. COSTACHE.- Lucr. Conf. Nat. Chim. Anal. 3rd 4, 369-74 (1971).
- 55.- I.A. TSERKOVNITSKAYA.- Zh. Analit. Khim. 27(6), 1111-1114 (1972) (ruso).
- 56.- I. A. TSERKOV-NITSKAYA; V.V. PEREVOSHCHIKOVA.- Instrum. Khim. Metody Anal. 95-8 (1973) (ruso).
- 57.- M. N. GORDEEVA; A. M. RYNDINA, A. T. PIROGOVA.- Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim. (4), 125-8 (1974) (ruso).
- 58.- M. N. GORDEAVA; A. M. RYNDINA; T. V. STANEVICH.- Vestn. Lening. 1976(10), Fiz. Khim. (2), 117-123 (1976), (ruso).
- 59.- M. N. GORDEAVA; A. M. RYNDINA; T. V. STANEVICH.- Vestn. Leningr. Univ, Fiz. Khim. 22(4) 126 (1976).
- 60.- HOCMAN.- Acta. Fac. Rec. Natur. Univ. Comenianae Chim. 13, 75 (1968).
- 61.- HOCMAN; G. LACKO; L. HEDEGUS.- Acta. Fac. Rer. Natur. Univ. Comenianae. Chim. 13, 71 (1968).
- 62.- I. M. LADENBAUER; J. KORKISCH; F. HECHT.- Z. Anal. Chem. 152, 459 (1956) (alemán).

- 64.- YASUHAIN NISKIKAWA.- Japan Analyst 7,549-53 (1958)(japones).
- 65.- T. YANEZ.- Tesina de Licenciatura (1972).
- 66.- G. SCHWARZENBACH.- "Las complexonas en el análisis químico", edición Atlas, Madrid 1959.
- 67.- A. RINGBOM; E. STILL.- Anal. Chim. Acta 59, 43, (1972).
- 68.- I. OSTROMISLENSKI.- Ber. 44, 268, 1189 (1911).
- 69.- P. JOB.- Ann. Chim. (París). 9, 113 (1928).
- 70.- W. C. VOSBURGH; C. R. COOPER.- J. Am Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- 71.- A. MUKHERJI; A. K. DEY.- J. Inorg. Nucl. Chem. 6,314 (1958).
- 72.- S. K. BANERJI; A. K. DEY.- J. Ind. Chem. Soc. 38 (1961).
- 73.- J. H. JOE; A. L. JONES.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111, (1944).
- 74.- Y. MARCUS. Isr. J. Chem. 5,143 (1967).
- 75.- A. E. HARVEY; D. L. MANNING.- J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- 76.- E. ASMUS.- Z. Anal. Chem. 178, 104 (1960).
- 77.- S. M. EDMONDS; N. BIRNBAUM.- J. Amer. Chem. Soc. 63, 1471 (1944).
- 78.- B. BUDESINSKY.- Z. Anal. Chem. 209, 379 (1965).
- 79.- J. A. PEREZ-BUSTAMANTE; F. BURRIEL MARTI Inf. Quim. Anal. 22,31 (1968).
- 80.- J. A. PEREZ-BUSTAMANTE; F. BURRIEL MARTI.- Inf. Quim. Anal. 22,25 (1968).
- 81.- J. A. PEREZ BUSTAMANTE; R. PARELLADA BELLOD.- An. Quim. 64,213 (1968).
- 82.- J. A. PEREZ-BUSTAMANTE.- Mikrochim. Acta, 447 (1971).

- 84.- J. A. PEREZ-BUSTAMANTE; F. BURRIEL MARTI.- Talanta 18, 183 (1971).
- 85.- V. I. Kuznetsov; A. A. NEMODRUK.- Zh. Obsch. Khim. 26, 3285 (1956).
- 86.- L. SOMMER; M. H. NILICKOVA.- Coll. Czech. Chem. Comm. 22, 209 (1957).
- 87.- L. SOMMER; M. CENEK.- Chemist. Analyst 56,9 (1967).
- 88.- V. I. KUZNETSOV; S. B. SAVVIN: Mitt. Chem. Ges. DDR, Anal. Chem. Sond. 161 (1960).
- 89.- B. BUDESINSKY; K. HAAS.- Z. Anal. Chem. 210, 263, (1965).
- 90.- J. A PEREZ-BUSTAMANTE; C. MORELL GARCIA, F. BURRIEL MARTI .- Anal. Chim. Acta 44,95 (1969).
- 91.- J. A PEREZ-BUSTAMANTE.- pendiente publicación.
- 92.- L. A. K. STAVELEY.- "The characterization of Chemical purity Organic compounds" Butter- Worths, London, 1971.
- 93.- S. B. SAVVIN; R. F. PROPITSOVA; L. A. OKHANOVA.- Zh. Analit. Khim. 24, 1634 (1969).
- 94.- A. A. NEMODRUK.- Zh. Analit. Khim. 22,629 (1967).
- 95.- G. S. LEBINSON; E. M. SAVITSKAYA.- Zh Prikl. Khim. 7, 1664 (1966).
- 96.- B. BUDESINSKY .- Anal. Chim. Acta. 62,95 (1972).
- 97.- S. B. SAVVIN; R. F. PROPITSOVA; T. G. AKIMOVA; V. P. DEDKOVA.- Zh. Analit. Khim. 24,1231 (1969).
- 98.- SHOZO SHIBATA; MASAMICHI FUROKAWA; KAUZUO GOTO.- Anal. Chim. Acta 46,271 (1969).
- 99.- S. SHIBATA; K. GOTO; Y. ISHIGURO.- Anal. Chim. Acta 62, 305 (1972).
- 100.- J. A. PEREZ-BUSTAMANTE; M. D. ALVAREZ JIMENEZ.- Anales de Química 73,978(1977).

- 102.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE; M.D. ALVAREZ JIMENEZ.- Ana-  
les de Química 73, 704 (1977)
- 103.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE; M.D. ALVAREZ JIMENEZ.- Anal.  
Chim 47, 512 (1975)
- 104.- E. MAROTO.- Tesina de Licenciatura, Madridi 1978
- 105.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE; M.D. ALVAREZ JIMENEZ.-  
Anales de Química 73, 1215 (1977)
- 106.- A.E.KLYGIN; N.S.KOLYADA; D.M. ZAVRAZHONOVA.- Zh Ana-  
lit. Khim. 15, 384 (1970)
- 107.- B.BUDESINSKY.- Z. Anal. Chem. 207, 247 (1965)
- 108.- H.H. JAFFE; J.H. COLLINS.- J. Am. Chem. Soc. 84,  
4708 (1962)
- 109.- H.H.JAFFE; R.W.GARDINEV.- J. Am. Chem. Soc. 80, 319  
(1958)
- 110.- H.H. JAFFE; SI YUNG YEH.- J. Am. Chem. Soc. 81, 3279  
(1959)
- 111.- H.H. JAFFE; SI YUNG YEH.- J. Am. Chem. Soc 81, 3283  
(1959)
- 112.- H.H. JAFFE; M.ISAACS.- J. Am. Chem. Soc. 86, 2209  
(1964)
- 113.- G.CILENTO.- J. Org. Chem. 24, 2015 (1959)
- 114.- V.A. NAZARENKO; A. BIRYUK.- Ukr. Khim. Zh. 29, 198  
(1963)
- 115.- A.I. CHERKESOV; N.M. ALYKOV.- Zh. Analit. Khim. 20,  
1312 (1965)
- 116.- B. BUDESINSKY.- Talanta 16, 1277 (1969)
- 117.- B. BUDESINSKY.- "Chelates in Analytical Chemistry"  
Vol. II, eds. H.A. Flaschka, A.J. Barnard Jr. Dekker  
New York (1969).
- 118.- A.MUK; R. RADOSAV-LJEVIC.- Croat. Chem. Acta, 39, 1  
(1967)

- 120.- J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- "II Coloquio Hispano-francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y química del Plutonio" Madrid, noviembre 1969, pag. 379-451
- 121.- L.P. HAMMETT; A.J. DEYRUP.- J. Am. Chem. Soc. 54,2721 (1932)
- 122.- A. E. MARTELL; M. CALVIN.- "Chemistry of the Metal Chelate Compounds" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1952.
- 123.- P.SOUCHAY.- Bull. Soc. Chim. France, 122 (1949).
- 124.- N.JAHR.- Ber. Deut. Chem. Ges. 71, 1127(1938)
- 125.- J. HALMEKOSKY.- Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A II 96, 1(1959)
- 126.- L.SOMMER.- Z. Anal. Chem. 187,7 (1962)
- 127.- L.SOMMER.- Z. Anal. Chem. 187, 263 (1962)
- 128.- L.SOMMER.- Z. Anal. Chem. 163, 413 (1958)
- 129.- M. LISKA; E. PLSKO.- Sb. Prac. Chem. Fak. Sloven.Vysokej Skoly Tech. 87(1961).
- 130.- W. SCHONIGER.- Mikrochim. Acta 123 (1955), 869(1956)
- 131.- B. BUDESINSKY.- Anal. Chem. 37, 1159 (1965)
- 132.- V. SUK.- Coll. Czech. Chem. Comm. 31, 3127 (1966)
- 133.- J. KORBL;B.KAKAC.-Coll. Czech. Chem. Comm. 23,889 (1958)
- 134.- B. BUDESINSKY.- Z. Anal. Chem. 195 (5) 324 (1963)
- 135.- B. BUDESINSKY; J. GUROVIC.- Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 1154 (1963)
- 136.- M. K. AKHMEDLI; T. R. BABAEVA.- Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ. Ser. Khim. Nauk. (3) 31 (1965).
- 137.- V.SUK; V.MIKETUKOVA.Coll. Zech. Chem. Comm. 24, 3629 (1959)
- 138.- A.I. BIGGS.- Traus. Far. Soc. 50, 880 (1954)

1444 (1958).

- 140.- F. GERSON; E. HEILBRONNER; J. SCHULZE.- *Helv. Chim. Acta* 41 (6) 1463 (1958)
- 141.- M. K. AKHMEDLI; F.B.I. MAMVERDIEVA.- *Azerb. Khim. Zh* 122 (3) (1966)
- 142.- N.P.KOMAR.- *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 72 (3) 535 (1950)
- 143.- N.P.KOMAR.- *Trud. Inst. Khim. Kharkovsk. Univ.* 8, 51 (1951)
- 144.- A.E. KLYGIN; V.K. PAVLOVA .- *Zh. Analit. Khim.* 14 (2) 167 (1959).
- 145.- A.I. BUSEV; G.E. LUNINA.- *Zh Analit Khim.* 21(1), 13 (1966)
- 146.- C.PEREZ CONDE; J.A.PEREZ-BUSTAMANTE; F. BURRIEL MARTI  
*Anal. Chim. Acta.* 73, 191,(1974)
- 147.- W. A. POWELL; J.H.SAYLOR.- *Anal. Chem.* 25, 960 (1953)
- 148.- J. R. WIEBUSH.- *Dissert. Abstr.*, 16, 20 (1956).